

MEZCLAS TERNARIAS EN EL DESARROLLO DE MATERIALES BASE CEMENTO CON UN BAJO IMPACTO AMBIENTAL

ÁLVARO FERNÁNDEZ PÉREZ

Tesis Doctoral – 2016



FACULTAD DE
CIENCIAS

Directores: María Cruz Alonso Alonso

José Luis García Calvo

Tutor: Jaime Cuevas Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

La realización de este trabajo hubiese sido imposible sin la colaboración y apoyo de muchas personas, tanto en el ámbito estrictamente profesional, como en el personal, por lo que antes de meterme en materia, quiero dedicarles las primeras páginas de este documento.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis, la Dra. María Cruz Alonso y el Dr. José Luis García Calvo, la confianza mostrada en mí para llevar a cabo este trabajo, permitiéndome dar los primeros pasos en el mundo de la investigación, guiándome hasta la consecución del objetivo. También tengo mucho que agradecer a la Dra. Barbara Lothenbach, de quién aprendí mucho durante mis 4 meses de estancia con ella. Igualmente, quiero agradecer al Dr. Jaime Cuevas su ayuda y colaboración como tutor del trabajo.

Este trabajo tampoco hubiese sido posible sin la profesional ayuda de diversos compañeros del Instituto Eduardo Torroja. Tengo mucho que agradecerle a Virtu, nominada por todos los que hemos trabajado con ella a la mejor técnico de laboratorio del mundo, a pesar del lenguaje poco apropiado que usa a veces en el *Pore Pressing* con alguien tan inocentón como yo; a Mer, que me ha enseñado desde juntar dos pdfs a hacer tablas en el Word, y que me ha ayudado en infinidad de ocasiones, a pesar de no conocer a Ramón el Vanidoso o al Príncipe Gitano; a Roci, que también sufrió algunos de mis *Pore Pressing* y me ayudó en todo lo que necesité, a Javi, con quién he compartido muchos momentos y sudadas amasando juntos; y a Carlos, por echarme una mano siempre que ha podido. Quiero extender los agradecimientos a los demás compañeros que también me han ayudado de una forma u otra, haciéndome más fácil la estancia y el trabajo en el instituto: los cafés con Virgi, Edu, Hitham o Ismael, los partiditos de fútbol y los consejos de Manu y Eloy, los buenos ratos con Eva, Sara, María, Cris... Así mismo quiero agradecer a todos los compañeros de los servicios generales, administrativos, de hormigones, de la nave de ensayos y un casi infinito etcetera por ayudarme en todo lo posible con los ensayos y trámites que he necesitado. También tengo mucho que agradecer a Axel, Luigi, Frank, y al resto de trabajadores del EMPA, que me ayudaron incluso antes de irme a Suiza, e incluso después de regresar a

España, y a mis compañeros del master, especialmente a Palo, Ali y Acacio, sin los cuales aún me estaría examinando de química orgánica.

Y además, y aunque puedan no saber muy bien qué es lo que hago, le tengo que decir gracias a muchas personas que me han ayudado a no tirar la toalla, me han perdonado repetidas ausencias en estos últimos años, y en definitiva, me han dado el cariño y el amor que he necesitado, especialmente, durante mi paso por el quirófano.

Como no puede ser de otro modo, en primer lugar a mi familia, especialmente a mis incondicionales padres, GRACIAS POR TODO, y perdón por cuando he pagado mis ataques de cabreos, frustraciones y, en general, mis malos días con vosotros, cuando sois con quien menos debía hacerlo. A mi hermano y todos mis abuelos, que bien desde aquí o desde arriba, me han dado su cariño y apoyo. A Lolo y a Carro, amigos desde tiempos de recreo y bocata, por haberme apoyado y ayudado siempre. Gracias a mis inseparables morrales, por haber formado siempre parte de mi vida y de mi corazón. Pringaos referentes, conceptuales y residuales, una vida juntos gracias a nuestros antepasados, siempre en mi corazón. No sé si Caleruela os hace grandes, o es que también vosotros hacéis grande Caleruela, solo sé que sois los mejores, aunque no os lo repita demasiado. Al Deportivo Getafe, por haberme permitido a través del balón, intentar desconectar un poco del trabajo, a pesar de haberme tirado 4 años sin ser convocado en ningún entrenamiento. Y a mis verdes de la uni, que aunque sea de invierno en invierno, siempre encontramos la excusa y el momento de vernos, como si acabáramos de salir de clase. Muchísimas gracias a todos.

RESUMEN

El empleo de cementos tipo Portland (OPC) en la construcción acarrea un importante problema medioambiental derivado del alto consumo energético y de las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero (CO_2) que conlleva la producción del clínker del OPC. La sustitución parcial de OPC por adiciones minerales es una de las soluciones que se llevan a cabo con el fin de reducir el impacto ambiental en el mundo de la construcción. En un primer lugar, se consideraron las mezclas binarias (formadas por un OPC más una adición mineral), y más recientemente se ha planteado un uso más optimizado de las adiciones buscando aumentar su eficacia mediante el empleo de multiadiciones al OPC basado en consideraciones respecto a sus sinergias y aumentando de esta forma los distintos tipos de cementos normalizados con adiciones minerales.

En la presente tesis doctoral se han estudiado mezclas ternarias (formadas por un OPC y dos adiciones minerales, con el fin de mejorar la eficacia de las adiciones no posible solo con mezclas binarias) y se ha evaluado la influencia de la composición química y mineralógica del OPC utilizado, en especial, su contenido en álcalis y C_3A , en las sinergias entre las adiciones minerales y el OPC con sus consecuencias en las propiedades y características de las mezclas ternarias resultantes. Para ello, se ha trabajado con dos tipos de OPC, uno de ellos caracterizado por un bajo contenido en C_3A y álcalis (OPC-B), y otro con un contenido más alto en ambos componentes (OPC-A), y con tres tipos de adiciones minerales: escorias granuladas de alto horno (ESC), cenizas volantes (CV) y dos tipos de fíller calizo (FC) de muy distinta pureza en calcita.

Para llevar a cabo este objetivo, se han evaluado las propiedades en el estado fresco y en distintas etapas del estado endurecido (desde las edades más iniciales de la interacción de la mezcla de los componentes hasta incluso 3 años de hidratación). Se han evaluado la fase acuosa de los poros y las fases sólidas presentes en la microestructura en pastas, y las propiedades físico-mecánicas en morteros de mezclas ternarias formuladas con los dos tipos de OPC, además de en mezclas binarias y en formulaciones sin adiciones minerales empleadas como referencias (REF-B y REF-A). El estudio de las fases sólidas se ha complementado con la modelización termodinámica de la evolución de la hidratación de las pastas tanto a corto como a largo plazo. Adicionalmente, se han estudiado propiedades físico-mecánicas y durables en hormigones, en una referencia sin

adiciones y en una mezcla ternaria formada por un 64% OPC-B + 30% ESC + 6% FC (30E6F-B) elegida por las buenas prestaciones físico-mecánicas en morteros.

En el estudio del estado fresco y de las primeras etapas del estado endurecido (hasta siete días), los resultados de los tiempos de inicio y final de fraguado y del análisis calorimétrico han mostrado una mayor influencia de las adiciones minerales en la reactividad de la mezcla ternaria resultante cuando se mezclan con el OPC-B, debido a los menores retardos en los tiempos de fraguado y a mayores incrementos del flujo de calor normalizado al contenido en OPC que muestran. Además, con ambos OPC, se han visto menores retardos de los fraguados y mayores incrementos del flujo de calor en mezclas con ESC + FC respecto a mezclas con ESC + CV para un mismo porcentaje de sustitución del OPC.

Respecto al estudio de la composición química de la fase acuosa de las pastas se ha observado que con ambos OPC, la inclusión de dos adiciones minerales reduce el contenido en álcalis y S, y el valor del pH. Además, en el caso de la inclusión de estas adiciones minerales al OPC-A, también se reduce el contenido en Si (también con OPC-B pero de forma mucho menos significativa) y Al, que se incorporan en los diferentes productos de hidratación.

El estudio de las fases sólidas de las pastas se ha llevado a cabo a través de la difracción de rayos X (DRX), del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), de la microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (BSEM-EDX) y de la espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR). La principal diferencia observada entre las fases cristalinas con ambos tipos de OPC es que con el OPC-A se promueve la formación de monocarboaluminato, especialmente cuando es combinado con las adiciones minerales. Por su parte, el OPC-B, debido a su baja cantidad en C_3A , requiere necesariamente de la inclusión de adiciones minerales para formarlo en las mezclas resultantes, aunque a edades posteriores y en cantidades inferiores en comparación con sus mezclas homólogas formuladas con OPC-A. Sin adiciones minerales, REF-B genera monosulfato. Cuantitativamente, cabe destacar que la generación en los primeros días de hidratación de más productos de hidratación (normalizados al contenido en OPC) en la pasta de mezclas ternarias con respecto a las referencias sin adiciones se debe a la incentivación de la reactividad inicial del clínker del OPC al actuar las adiciones como nucleantes de los productos de hidratación. Este hecho es más evidente en las mezclas

basadas en OPC-B, confirmándose la importancia de la composición química del OPC en su sinergia inicial con las adiciones minerales. Otro efecto a edades más avanzadas de hidratación generado por las adiciones minerales es la formación de geles C-S-H más ricos en Al y con una relación CaO/SiO_2 (C/S) más baja. Aunque ocurre con ambos tipos de OPC, el aumento en el contenido en Al respecto a su referencia en estos geles C-S-H es más significativo en las mezclas basadas en OPC-B. La formación de este tipo de geles va a contribuir en los menores valores de pH y en los menores contenidos en álcalis de la fase acuosa de las mezclas ternarias en comparación con sus respectivas referencias. La menor capacidad de solubilización de los álcalis procedentes de las adiciones minerales también va a influir en estas diferencias. Además, la reactividad de las CV parece estar más influenciada que la de la ESC por la composición del OPC.

El estudio de las fases sólidas se complementó con la modelización termodinámica de la hidratación de las pastas. Los modelos corroboran las importantes diferencias en la hidratación de las mezclas ternarias en función del OPC empleado que se han detectado también experimentalmente. Aparecen algunas discrepancias basadas en que los modelos no tienen en cuenta el efecto fíller de las adiciones minerales ni los efectos sinérgicos entre ellas y el OPC. Los modelos muestran una estabilidad muy alta de las pastas a largo plazo, y predicen que contenidos de ESC entre el 40% (en el caso de mezclas ternarias con OPC + 10% CV) y el 50% (en el caso de mezclas ternarias con OPC + 6% FC) pueden ser los óptimos en este tipo de formulaciones.

En el estudio de las propiedades físico-mecánicas en morteros, se ha demostrado que se pueden diseñar formulaciones ternarias que mejoren las propiedades mecánicas de sus referencias a largo plazo independientemente del tipo de OPC, siendo más eficaz la combinación de adiciones minerales como ESC + FC o CV, y en porcentajes de sustitución del orden del 36% (como en 30E6F-B/A y 26E10C-B/A). Sin embargo, a edades iniciales de hidratación, esto solo es posible en las basadas en el OPC-B, especialmente en 30E6F-B, donde el efecto fíller de las adiciones compensa el efecto dilución causado por el menor contenido en OPC. La mayor sinergia inicial de las adiciones minerales con el OPC-B también se observa en el refinamiento de la estructura, pues con el OPC-A, las mejoras en el refinamiento causado por las adiciones minerales son más tardías que con el OPC-B.

En el estudio de las propiedades durables en hormigones, el efecto de la inclusión de ESC + FC conlleva a menores coeficientes de absorción capilar y de ingreso de cloruros como consecuencia de la mayor retención de estos iones y del mayor refinamiento de la estructura. Sin embargo, en el caso de la carbonatación, a pesar del mayor refinamiento de poros causado por las adiciones minerales, el menor contenido en OPC y por tanto, en portlandita de la mezcla ternaria conduce a una mayor velocidad de carbonatación en ella.

Por todo lo expuesto se concluye que, a pesar de no haber sido históricamente un parámetro considerado en la caracterización de mezclas con adiciones minerales, la composición química y mineralógica del OPC empleado tiene un efecto muy relevante en su sinergia con las adiciones, y por tanto, en las propiedades y características de las mezclas ternarias resultantes. El efecto sinérgico es muy positivo en las primeras etapas de la hidratación si se emplea un OPC con bajos contenidos en álcalis y C_3A .

ABSTRACT

The use of Ordinary Portland Cement (OPC) in the construction causes a serious environmental problem due to the high energy consumption and the high emissions of greenhouse gases (CO_2) which involves the clinker OPC production. The partial replacement of OPC by supplementary cementitious materials (SCMs) is one of the solutions in order to reduce the environmental impact on the world of construction. Firstly, binary blends (composed by an OPC and one SCM) were considered but in order to increase the effectiveness of the resulting material, the development of mixes with two or more SCMs has been recently proposed. This improvement in the mix design tries to increase the synergistic effects between OPC and SCMs thus increasing the types of standard cements.

In this thesis, ternary blends (composed by an OPC and two SCMs in order to improve the efficiency of SCMs that it is limited in binary blends) have been studied. The influence of the chemical and mineralogical composition of the OPC used, in particular its alkali and C_3A content, on the synergies between the SCMs and the OPC with their consequences on the properties and characteristics of the resulting ternary blends have been evaluated. In this context, it has been worked with two types of OPC, one of them characterized by a low C_3A and alkali contents (OPC-B), and another one with higher contents in both components (OPC-A). Three types of SCMs have been assessed: granulated blast furnace slag (BFS), fly ash (FA) and two types of limestone filler (LF) with different purity in CaCO_3 .

To carry out this aim, the properties in the fresh state and in different stages of the hardened state (from the early ages of hydration up to even 3 years) have been evaluated in the developed ternary blends. The aqueous phase of the pores and the solid phases present in the microstructure in pastes, and the physical-mechanical properties in the mortars of ternary blends fabricated with the two types of OPC have been evaluated. Additionally, binary blends and formulations without SCMs have been used as references (REF-B and REF-A). The study of the solid phases has been complemented with the thermodynamic modelling of the hydration evolution of the pastes both in the short and long term. In addition, the physical-mechanical and durability properties in concrete have been studied in a reference without SCMs and in a ternary blend

composed by 64% OPC-B + 30% BFS + 6% LF (30E6F-B) chosen due to its good physical-mechanical properties in mortar.

The results of the setting times and of the calorimetry tests (made from the fresh state to 7 days) have shown a higher influence of SCMs in the reactivity of the resulting ternary blends when they are mixed with the OPC-B. Ternary blends made with this OPC type have shown lower delays in the setting times and further increases in the heat flow (per mass of OPC). Moreover, with both OPC, lower delays in setting and further increases in the heat flow (per OPC content) in blends with BFS + LF with respect to the ternary blends with BFS + FA (with the same level of OPC replacement) have been detected.

Regarding the chemical composition of the aqueous phase in the fabricated pastes, the inclusion of two SCMs reduces the alkali and S contents, and the pH value, with both OPC. Moreover, the inclusion of these SCMs to the OPC-A reduces the Si (also with OPC-B but in a lesser degree) and Al contents, which are incorporated in the different hydration products.

The study of the solid phases in pastes has been conducted by X-ray diffraction (XRD), differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG), scanning electron microscopy with backscattered electron (BSEM-EDX) and spectroscopy middle infrared (FT-MIR). The main difference observed between the crystalline phases with both types of OPC is that OPC-A promotes the monocarboaluminate formation, especially when it is combined with SCMs. Meanwhile, its formation with OPC-B requires necessarily the inclusion of SCMs due to its low C_3A content, although at later ages and in lower quantities than in their homologous blends based on OPC-A. Without SCMs, REF-B generates monosulfate. Quantitatively, the higher initial contents of hydration products (normalized to the OPC content) in the ternary blends pastes than in the references without SCMs is due to the inducement of the initial reactivity of the clinker of OPC due to the nucleation effect of the SCMs in the hydration products. This effect is more relevant in the ternary blends based on OPC-B, confirming the relevance of the chemical composition of the OPC in the initial synergy with the SCMs. Another effect on the long term of hydration caused by SCMs is the formation of C-S-H gels richer in Al and with lower CaO / SiO_2 (C/S) ratios. Although it occurs with both types of OPC, the increase in the Al content with respect to the reference in this kind of C-S-H gel is more significant in the ternary blends based on OPC-B. The formation of this

C-S-H gel type contributes to lower pH values and lower alkali contents in the aqueous phase of ternary blends compared with their respective references. The lower solubilisation capacity of the alkalis from SCMs also affects in these differences. Finally, the reactivity of the FA is more influenced by the OPC composition than the BFS reactivity.

The study of the solid phases has been complemented with thermodynamic modelling of the hydration of pastes. Models corroborate the significant experimental differences in the hydration of the ternary blends depending on the OPC used. However, there are some discrepancies due to the models do not take into account the filler effect of the SCMs and the synergistic effects between them and the OPC. The thermodynamic models show a very high long-term stability of the pastes, and they predict that BFS contents from 40% (in ternary blends with OPC + 10% FA) to 50% (in ones with OPC + 6% LF) can be optimal in these types of formulations.

In the study of the physical-mechanical properties on mortars, it has been demonstrated that it is possible to design ternary formulations with better long-term mechanical properties than their references regardless of the OPC type. In this sense, the combinations of SCMs as BFS + LF or FA, and with around 36% of OPC replacement (as in 30E6F-B/A and 26E10C-B/A) are more effective. However, at initial hydration ages, similar or better performance than the corresponding reference mortar is only possible in ternary blends based on OPC-B, especially in 30E6F-B since the dilution effect caused by the lower OPC content is compensated by the filler effect of the SCMs. The higher initial synergy between SCMs and OPC-B is also observed in the refinement of the pore structure, as with the OPC-A the improvements caused by SCMs are later than with the OPC-B.

In the study of durability properties on concretes, the effect of the BFS + LF inclusion has resulted in lower capillary absorption coefficients and lower chloride ingress due to the higher capacity of chloride retention and the higher refinement of the structure. However, in the carbonation case, despite the higher refinement of the pore structure caused by SCMs, the lower OPC and, therefore, portlandite content in the ternary blend, leads to a higher rate of carbonation.

For these reasons, it is concluded that although the chemical and mineralogical compositions of the OPC have not been historically considered as key parameters in the

development of blends with SCMs, they have a very relevant effect on the synergy with the SCMs, thus strongly influencing the properties and characteristics of the resulting ternary blends. The synergy is strongly positive in the early stages of hydration with an OPC with low alkalis and C_3A contents.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	17
1.1 Análisis del papel del cemento Portland en el desarrollo de conglomerantes hidráulicos.....	18
1.1.1 Producción del cemento Portland y problemas de sostenibilidad asociados.....	18
1.1.2 Composición química y mineralógica del cemento Portland.....	19
1.1.3 Hidratación del cemento Portland.....	20
1.1.4 Desarrollo de prestaciones físico-mecánicas del cemento Portland..	22
1.2 Papel de las adiciones minerales en la producción de materiales base cemento.....	23
1.2.1 Escorias granuladas de alto horno como adición mineral.....	26
1.2.2 Cenizas volantes como adición mineral.....	29
1.2.3 Fíller calizo como adición mineral.....	32
1.2.4 Comparativa de los efectos de las adiciones minerales.....	35
1.3 El papel de las multiadiciones en el cemento Portland: mezclas ternarias.....	37
1.3.1 Preparación de cementos con multiadiciones: normativa.....	37
1.3.2 Papel de los cementos con multiadiciones: desarrollo de propiedades mecánicas, estado fresco, fase acuosa y fases sólidas.....	38
1.4 Modelización termodinámica de los procesos de hidratación de los materiales base cemento.....	43
1.5 Contribución de las adiciones minerales en la durabilidad de los materiales base cemento.....	47
1.5.1 Efecto de la adición de escoria de alto horno en las propiedades durables de materiales base cemento.....	49
1.5.2 Efecto de la adición de cenizas volantes en las propiedades durables de materiales base cemento.....	50
1.5.3 Efecto de la adición de fíller calizo en las propiedades durables de materiales base cemento.....	50

1.5.4	Durabilidad de materiales base cemento con multiadiciones minerales.....	50
2.	OBJETIVOS.....	52
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	54
3.1	Materiales.....	54
3.1.1	Cementos y adiciones minerales.....	55
3.1.2	Áridos.....	67
3.1.3	Formulación de probetas.....	67
3.1.4	Formulación y fabricación de pastas de cemento.....	68
3.1.5	Formulación y fabricación de morteros.....	69
3.1.6	Formulación y fabricación de hormigones.....	70
3.2	Metodología de ensayos.....	71
3.2.1	Tiempos de fraguado de las pastas.....	72
3.2.2	Calorimetría de las pastas.....	73
3.2.3	Caracterización de la composición de la fase acuosa de las pastas.....	73
3.2.4	Caracterización de las fases sólidas de las pastas.....	76
3.2.5	Modelización termodinámica de la hidratación de las pastas.....	78
3.2.6	Propiedades físico-mecánicas de los morteros y hormigones.....	79
3.2.7	Propiedades durables de los hormigones.....	80
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	85
4.1	Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland en los procesos iniciales de hidratación de mezclas ternarias.....	85
4.1.1	Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: tiempos de inicio y final de fraguado.....	86
4.1.2	Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: flujo de calor.....	88

4.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland en la evolución de los procesos de hidratación de mezclas ternarias y su influencia en la formación y evolución de la microestructura.....	101
4.2.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de la composición química de la fase acuosa.....	101
4.2.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las fases sólidas en la hidratación.....	108
4.3 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en morteros y hormigones.....	141
4.3.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en morteros.....	141
4.3.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en hormigones.....	159
4.4 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: modelización termodinámica de mezclas ternarias.....	161
4.4.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland a través de la modelización termodinámica: evolución de las fases sólidas.....	162
4.4.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland a través de la modelización termodinámica: efecto del contenido en escorias de alto horno.....	181
4.5 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: durabilidad en hormigones.....	199
4.5.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: capacidad de absorción de agua y coeficiente de absorción capilar.....	199
4.5.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: resistencia frente a la carbonatación natural.....	201

4.5.3	Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: resistencia frente a la penetración de cloruros.....	204
5.	CONCLUSIONES.....	209
5.1	Conclusiones.....	209
5.2	Conclusions.....	213
6.	GLOSARIO.....	218
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	220
8.	PUBLICACIONES.....	235

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón es el material más empleado en el mundo detrás del agua, siendo el más usado en la industria de la construcción, y es previsible que continúe esta tendencia en el futuro.

Las razones que justifican el uso masivo de este material tan tradicional son muchas, pero entre las más relevantes cabe destacar:

- Bajo coste en comparación con otros materiales empleados en construcción.
- Gran capacidad para adoptar y adaptarse a cualquier forma geométrica.
- Capacidad para desarrollar resistencias mecánicas acorde a las prestaciones en servicio.
- Durable, buena resistencia al agua y a ciertos agresivos, pudiéndose utilizar en ambientes extremos de exposición.

En su concepción básica, el hormigón se trata de un compuesto de naturaleza cerámica que se forma por la mezcla de áridos gruesos y finos unidos con agua y cemento que actúa como conglomerante. Este último está formado por materiales pulverulentos de naturaleza inorgánica que da lugar a un producto sólido, resistente y estable. En el momento de la amasada, cuando los materiales se ponen en contacto, el hormigón adquiere una consistencia más o menos fluida denominada estado fresco. Posteriormente, conforme la hidratación se va produciendo, el hormigón se va endureciendo, pasando a estar en el denominado estado endurecido [1].

Además de sus tres componentes esenciales (cemento, agua y áridos), se pueden añadir otros compuestos denominados aditivos y/o adiciones que mejoran o modifican alguna propiedad desde el estado fresco al estado endurecido, o incluso incorporan nuevas prestaciones y funcionalidades al material como auto-limpieza, conductividad, autosellado, control de fisuración etc., que les lleva a ocupar espacios de nuevos usos, e incluso de ambientes extremos de exposición.

Sea cual sea la prestación de que se dote o exija al hormigón, el cemento seguirá siendo su componente fundamental, el cual está evolucionando acorde con las nuevas exigencias de sostenibilidad, funcionalidad y durabilidad de la construcción.

El tipo de cemento que más se ha utilizado en la producción del hormigón es el cemento Portland (OPC, del inglés *Ordinary Portland Cement*) sin adiciones, aunque esta tendencia está cambiando en los últimos años tomando cada vez más fuerza los cementos mixtos. Las nuevas tendencias en el campo de los cementos van dirigidas al empleo de las adiciones minerales junto al OPC para formar parte de los nuevos conglomerantes hidráulicos, entendiéndose como adición mineral a los materiales que se incorporan junto al OPC en el amasado suponiendo más de un 5% en masa de la mezcla seca. El empleo de adiciones minerales en la producción de los cementos (denominados CEM II, III, IV o V, en función del tipo y contenido de adiciones, tal y como se detallará más adelante) está en auge en los últimos años, de tal manera que como se deduce de la Figura 1 [2], en Europa la producción de cementos con adiciones minerales supone más del 70% de la producción total en los últimos tiempos.

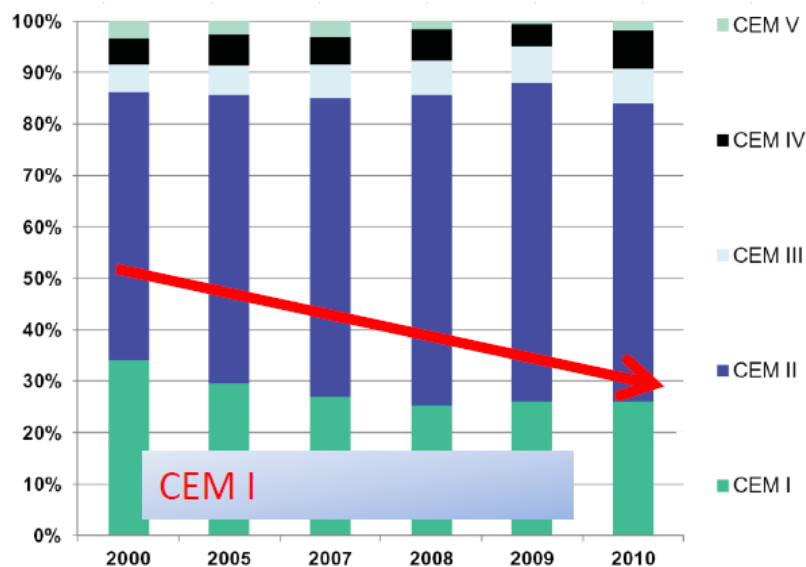


Figura 1. Evolución en la producción de cemento en Europa según las categorías que recoge la norma UNE-EN 197-1:2011. Tomada de [2].

1.1. Análisis del papel del cemento Portland en el desarrollo de conglomerantes hidráulicos.

1.1.1 Producción del cemento Portland y problemas de sostenibilidad asociados.

El OPC está formado fundamentalmente por el clínker. El clínker se obtiene por cocción hasta sinterización en un horno a 1450-1500°C de una mezcla homogénea de calizas y arcillas llamada crudo [3]. Uno de los principales inconvenientes de la producción del clínker es el alto consumo de energía y la alta emisión de gases de efecto invernadero que conlleva (CO_2 fundamentalmente). Las emisiones de CO_2 en la producción del clínker son de dos tipos. Por un lado, hay emisiones por descarbonatación del carbonato cálcico, que pueden suponer más de un 60% del total, y por otro lado, emisiones por la propia combustión. Entre ambas, suponen una emisión de prácticamente una tonelada de CO_2 por tonelada de clínker producido, aunque esta relación puede variar en función del desarrollo tecnológico del país productor [4, 5], reduciéndose en torno a 0,8 toneladas de CO_2 en los países más desarrollados [6]. Además, hay que añadir todas las emisiones indirectas del transporte y electricidad en las plantas cementeras así como de la extracción de los combustibles fósiles y materias primas minerales. El clínker se muele conjuntamente con el regulador de fraguado (generalmente el sulfato cálcico dihidratado o yeso) para producir el OPC.

1.1.2 Composición química y mineralógica del cemento Portland.

El clínker está compuesto por la mezcla de partículas de anhidros de: 1) silicatos cálcicos: silicato tricálcico (alita, C_3S en la nomenclatura de la química del cemento) y silicato bicálcico (belita, C_2S en la nomenclatura de la química del cemento), y 2) aluminatos cálcicos: aluminato tricálcico (C_3A en la nomenclatura de la química del cemento) y ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF en la nomenclatura de la química del cemento) [7, 8]. El contenido de cada anhidro, es decir, la composición mineralógica, varía mucho entre los distintos tipos de OPC, y como consecuencia de ello, también lo hace su composición química. De hecho, en la presente tesis doctoral, se han utilizado dos tipos de OPC, de similar tamaño de partícula, pero de distinta composición química y mineralógica, como se describirá en la parte experimental del documento.

Obviamente, la variabilidad en la composición de los OPC causa que éstos puedan presentar propiedades muy diferentes entre sí. La principal propiedad por la que se clasifican los cementos es según su categoría resistente, pues de las propiedades físico-mecánicas que pueda desarrollar un cemento, van a depender mucho sus posibles aplicaciones.

1.1.3 Hidratación del cemento Portland.

Los anhidros del OPC se hidratan al ser mezclados con agua, pero con una cinética muy distinta [7, 8] dando lugar a los productos de hidratación del OPC, que son principalmente: 1) silicatos cálcicos hidratados con estructura gel (C-S-H en la nomenclatura de la química del cemento), que pueden suponer hasta un 50-60% del volumen total de la pasta de cemento hidratado, 2) hidróxido cálcico con estructura de cristal (portlandita, Ca(OH)_2 o CH en la nomenclatura de la química del cemento), que suponen un 20-25%, y 3) aluminatos cálcicos hidratados como monosulfoaluminato cálcico ($\text{C}_4\text{AsH}_{12}$, AFm o monosulfato) y trisulfoaluminato cálcico o etringita ($\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$, AFt), que pueden llegar a suponer hasta un 15-20% del volumen de la pasta [3].

El agua de amasado de un material base cemento, además de formar los productos de hidratación anteriormente citados, también va a estar presente en los poros de la estructura endurecida del material, ya sea pasta (cemento más agua), mortero (pasta más árido fino) u hormigón (mortero más árido grueso). Tanto los poros, como la solución o fase acuosa que albergan, van a tener una gran influencia en las propiedades y características del material formado, pues van a influir en las fases sólidas que precipiten o se disuelvan en su seno, y con ello, en las prestaciones físico-mecánicas y durables del mismo. La solución acuosa está compuesta fundamentalmente por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y OH^- , que confieren la característica alcalinidad de los materiales basados en OPC [9].

Dada la alta variabilidad en la composición química y mineralógica que pueden presentar los diferentes tipos de OPC, tanto la composición química de la fase acuosa de los poros, como el contenido y tipo de fases sólidas presentes, puede variar mucho. A modo de ejemplo, en la Tabla 1 se compara la composición de la fase acuosa y en la Tabla 2 el contenido en las principales fases sólidas de diferentes OPC obtenidos de la literatura sin adiciones minerales a distintas edades de hidratación.

Tabla 1. Composición y pH de fase acuosa para distintos tipos de OPC encontrados en la literatura a distintos días de hidratación.

	%	%	Días	Fase acuosa (mmol/l)						
Referencia	C ₃ A	Na ₂ O _{eq.}	Edad	K	Na	Ca	Al	Si	S	pH
[8]	7,5	0,9	1	447	106	2,5	0,22	0,31	2,6	13,6
[8]	7,5	0,9	197	645	333	1,3	0,37	0,20	21	13,8
[10]	11	1,3	1	315	131	1,1	0,22	0,43	4,2	13,7
[10]	11	1,3	90	534	274	1,4	0,23	0,34	10,9	13,7
[11]	7	0,5	1	289	99	2,7	0,12	0,23	18,4	-
[12]	8	0,8	1,1	430	44	4,2	<0,007	0,17	83	13,4
[12]	8	0,8	105	650	57	1,5	0,04	0,21	17	13,8
[13]	13,5	-	120	146	78	0,5	1,11	0,21	-	13,2
[13]	<1	-	270	15	26	11,7	0,19	0,21	-	13,1
[13]	7,5	0,9	300	161	65	2,2	0,19	0,21	-	13,4

Tabla 2. Contenido en agua combinada, portlandita y etringita para distintos tipos de OPC encontrados en la literatura a distintos días de hidratación.

	%	%	Días	% en masa		
Referencia	C ₃ A	Na ₂ O _{eq.}	Edad	Agua combinada	Portlandita	Etringita
[10]	11	1,3	1	15,1	12,3	9,8
[10]	11	1,3	90	26,3	22,6	7,4
[14]	9,8	0,7	1	≈ 13	≈ 7,5	≈ 12
[14]	9,7	0,6	1	≈ 18	≈ 8	≈ 15
[14]	9,6	0,6	1	≈ 17	≈ 8	≈ 19
[14]	9,8	0,7	90	≈ 25	≈ 11,5	≈ 12,5
[14]	9,7	0,6	90	≈ 23	≈ 10	≈ 17
[14]	9,6	0,6	90	≈ 25	≈ 10	≈ 21
[15]	4	0,3	180	-	20,1	-

Estas diferencias composicionales de los OPC también se ponen de manifiesto en cinéticas de hidratación muy diferentes que ya aparecen a edades tempranas. En la Tabla 1 se observa que los elementos predominantes en la fase acuosa tanto en el primer día de hidratación como a edades más avanzadas son fundamentalmente el K y el Na, aunque existen diferencias significativas según el tipo de OPC, de tal manera que los menores contenidos en álcalis en la fase acuosa se relacionan con bajos contenidos en álcalis en el OPC de partida [11, 13]. El contenido en álcalis además controla las

diferencias en el pH. El S y el Ca, se encuentran en menor concentración, pero también existe una variación fuerte según el tipo de OPC. Los componentes minoritarios son el Si y el Al, con variaciones en concentración de incluso varios órdenes de magnitud.

Respecto a las fases sólidas, cuya cuantificación ha sido realizada por los diferentes autores a través de ATD/TG o DRX, el contenido en C-S-H (estimado en relación al contenido en agua combinada) es muy similar para los distintos OPC. Sin embargo, la portlandita y la etringita sí presentan variaciones según el tipo de OPC. En [10] el contenido en portlandita es muy superior, tanto a 1 como a 90 días de hidratación, que en los OPC en [14], teniendo una composición mineralógica mucho más rica en C_4AF (8% frente a <2%) y ligeramente más rica en C_3A (11% frente a <10%). Además, las diferencias también pueden afectar cualitativamente a la presencia o ausencia de fases más minoritarias como el monosulfato, el monocarboaluminato ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ o C_4AcH_{11} en la nomenclatura de la química del cemento) o el hemicarbonato ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 0,5Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$ o $C_4Ac_{0,5}H_{12}$ en la nomenclatura de la química del cemento). Por ejemplo, en [10] se forma monosulfato como consecuencia de la reacción de la etringita con los aluminatos sobrantes una vez que se ha agotado o reducido el contenido de azufre necesario para formar más etringita, mientras que en otros OPC con mayor relación S/Al, esta reacción no se ve favorecida. Por lo tanto, la hidratación de un OPC va a estar íntimamente relacionada con su composición, pues en función de ésta se detectan diferencias importantes.

1.1.4 Desarrollo de prestaciones físico-mecánicas del cemento Portland.

Una de las propiedades más interesantes del hormigón es su capacidad para generar resistencias mecánicas. El nivel de resistencia mecánica, a flexión o principalmente a compresión, que pueda alcanzar un material base cemento Portland en función de la edad de curado va a ser un parámetro crucial en las potenciales aplicaciones del material. Al igual que ocurre con la composición de la fase acuosa y de las fases sólidas, las resistencias mecánicas van a variar en función de la composición química y mineralógica del OPC de partida (y del contenido y tipo de áridos empleados). A modo de ejemplo, en la Figura 2, se muestra la evolución de las resistencias mecánicas a compresión en morteros formulados con distintos tipos de OPC, pero todos ellos de la misma categoría resistente, encontrados en la literatura [10, 16, 17].

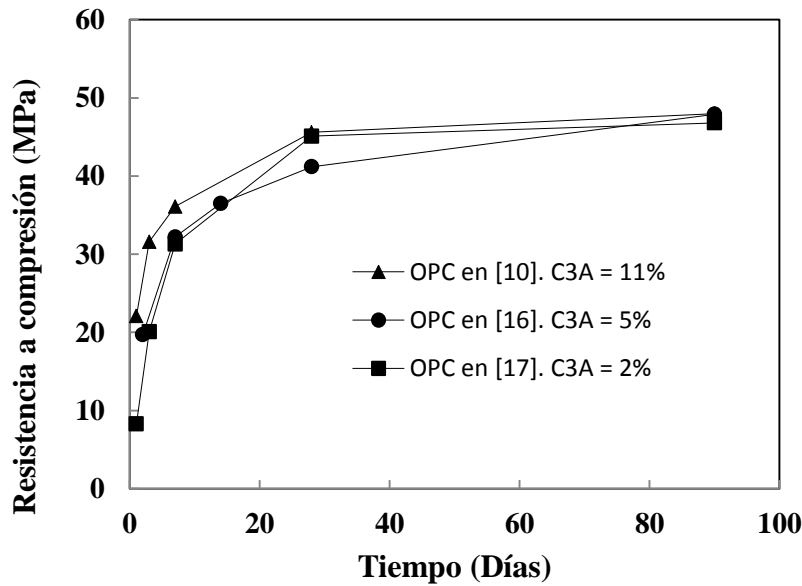


Figura 2. Comparativa de la ganancia de resistencias a compresión de morteros formulados con distintos OPC en la literatura.

En los primeros días de hidratación es cuando se detectan las mayores diferencias, siendo menores las resistencias a compresión en un OPC con muy bajo contenido en C_3A (2%) [17] y mayor en uno con un alto contenido (11%) [10]. En cambio, a edades más avanzadas, son muy similares por tratarse de cementos de una categoría resistente similar.

1.2. Papel de las adiciones minerales en la producción de materiales base cemento.

Dada la elevada producción de cemento a nivel mundial, estimada en torno a 4,3 billones de toneladas en 2014 [18] y con expectativas de incrementarse durante los próximos años, sus emisiones de CO_2 suponen de un 5 a 8% de sus emisiones totales a la atmósfera [4, 19], siendo uno de los principales problemas medioambientales derivados de la producción de OPC. Por ello, la industria cementera está haciendo importantes esfuerzos para minimizar las emisiones de gases de efecto invernadero, y con ello, contribuir al cumplimiento del Protocolo de Kyoto. En este sentido, las principales vías de reducción son: 1) el uso de combustibles alternativos, los cuáles deben tener un alto poder calorífico (por ejemplo, aceites usados); 2) la optimización de

la transferencia de calor en la etapa de precalcinación en la producción del clínker; y 3) la sustitución del clínker por adiciones minerales [20].

Respecto a la sustitución del clínker por adiciones minerales, el beneficio medioambiental es doble puesto que a la reducción del consumo de combustibles fósiles (al necesitar menos cantidad de clínker para formar una misma cantidad de material base cemento) hay que añadir el hecho de que algunas de las adiciones que se emplean son residuos de otras industrias, por lo que se consigue una reutilización/valorización que evita su almacenamiento en vertedero. En algunos casos, la sustitución del clínker puede ser total, como en el caso de los cementos de activación alcalina [21-23]. En otros casos, la sustitución es parcial, dando lugar a las denominadas mezclas binarias, ternarias o cuaternarias (multiadiciones), en función del número de adiciones empleadas en una misma mezcla. En la sustitución parcial de OPC por adiciones minerales, concretamente en mezclas ternarias (con dos adiciones minerales), es en lo que se centra el estudio de la presente tesis doctoral.

La norma UNE-EN 197-1:2011 [24] establece una clasificación de los distintos tipos de cementos según su contenido en componentes principales o mayoritarios: clínker y/o adiciones minerales. Estos cementos, se dividen en 5 tipos o categorías fundamentales:

- CEM I: cemento Portland, cuyo único componente principal es el clínker, es decir, no posee adiciones minerales en su composición en contenidos superiores al 5% en masa.
- CEM II: engloba varios subtipos, cuyo denominador común es estar compuestos por clínker (65-94% en masa) más una o más adiciones minerales (escoria de alto horno, humo de sílice, puzolana, cenizas volantes, esquistos calcinados y/o caliza) cuyo contenido puede llegar a ser del 35% en masa (salvo en el caso del humo de sílice, que solo puede suponer el 10% en masa de la mezcla).
- CEM III: cemento con escorias de alto horno, en las que éstas se encuentran en un 36-95% y el clínker en un 5-64% en masa.
- CEM IV: cemento puzolánico, compuesto por clínker (45-89% en masa) y humo de sílice, puzolana y/o cenizas volantes en un 11-65%.
- CEM V: cemento compuesto, formados por clínker (20-64% en masa), escoria de alto horno (18-50%), y puzolana y/o cenizas volantes silíceas (18-50%).

Como se puede apreciar de esta clasificación, para que una adición mineral sea considerada como componente mayoritario o principal debe encontrarse en más de un 5% en masa. Los componentes principales que recoge la norma son, además del clínker del OPC, las siguientes adiciones minerales:

- Escoria granulada de alto horno.
- Humo de sílice.
- Puzolanas naturales y calcinadas.
- Cenizas volantes silíceas y calcáreas.
- Esquisto calcinado.
- Caliza, y caliza de bajo contenido en carbono orgánico total.

El humo de sílice se genera en la reducción del cuarzo de elevada pureza con carbón para la producción de aleaciones de ferrosilíceo. Son partículas muy finas, más o menos esféricas que se recogen mediante filtro electrostático, cuya composición es básicamente sílice amorfa. Se caracteriza por tener una superficie específica muy alta, debido a su pequeño tamaño de partícula, y una reactividad puzolánica muy elevada, es decir, que reacciona con la portlandita para formar geles de silicatos cálcicos hidratados (geles C-S-H) [25, 26].

Las puzolanas están formadas por SiO_2 y en menor medida por otros óxidos como Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Se caracterizan por su reactividad puzolánica. Las puzolanas pueden ser: 1) naturales (materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias) o 2) naturales calcinadas, de origen volcánico, arcillas, pizarras o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico [24].

El esquisto calcinado se produce en un horno a 800°C de temperatura. Por su proceso de producción y por la composición natural de la materia de partida, el esquisto calcinado contiene fases del clínker (principalmente silicato bicálcico y aluminato monocálcico), además de altas proporciones de óxidos con reactividad puzolánica, especialmente SiO_2 , y cantidades menores de CaO libre y de sulfato de calcio. Por ello, es capaz de presentar propiedades hidráulicas como el OPC, y puzolánicas [24].

Respecto al resto de adiciones (escorias de alto horno, cenizas volantes y fíller calizo) se realizará a continuación una revisión más detallada ya que son las adiciones que se han empleado en la tesis doctoral.

1.2.1 Escorias granuladas de alto horno como adición mineral.

Producción, composición química y mineralógica, y propiedades de la escoria granulada de alto horno.

Las escorias granuladas de alto horno (ESC) se obtienen por enfriamiento brusco, con agua o con aire, de una escoria fundida de composición adecuada, obtenida por la fusión del hierro mineral en un alto horno. Deben poseer carácter básico y propiedades hidráulicas latentes o potenciales, es decir, ser capaces de endurecer y fraguar cuando se muelen finamente y se mezclan con agua. Sin embargo, esta hidráulidad es más lenta que la que presenta el OPC [17, 27], y muy dependiente del pH del medio, así como de otros factores como su composición química, su tamaño de partícula y su contenido en fase vítrea [28]. De hecho, mientras que el clínker del OPC prácticamente reacciona en su totalidad tras 28 días de hidratación [29], se considera que la ESC solo reacciona un 70% tras 1 año de hidratación [30].

La ESC para poder ser empleada como adición mineral al cemento debe estar constituida al menos por dos tercios de fase vítrea en masa. Su composición química es variable, aunque está formada fundamentalmente por óxidos de calcio (30-50%), de silicio (27-40%), de aluminio (5-33%) y magnesio (1-21%), y en menor medida de hierro, sodio y otros compuestos más minoritarios [31-34]. Para que la ESC tenga reactividad hidráulica debe ser activada. En el caso de la sustitución parcial de OPC por ESC (en las denominadas mezclas binarias), es el propio clínker, concretamente el Ca(OH)_2 formado en su hidratación, el activador.

Por lo general, la ESC presenta más resistencia a la trituration que el clínker, por lo que cuando se mezclan, se recomienda que la trituration no sea conjunta para evitar que en la mezcla los granos de ESC sean más gruesos que los del clínker afectando así mucho a su reactividad. La reactividad hidráulica de la ESC es dependiente de su composición química, básicamente del SiO_2 , y aumenta con el contenido en CaO y disminuye con el contenido en MgO . Además de la reactividad hidráulica, la ESC presenta cierta actividad puzolánica al reaccionar con la portlandita (previamente formada en la hidratación del clínker) formando geles C-S-H [27, 35]. También cabe destacar que la ESC acelera la hidratación inicial del clínker, [36, 37], especialmente la del anhidro

C₄AF [38] y actúa como sitios de nucleación para los productos de hidratación del OPC como la portlandita [36, 39], y modifica el potencial zeta en la superficie [40-42]. Estos efectos de la ESC (fundamentalmente formación adicional y tardía de geles C-S-H, consumo de portlandita y aceleración inicial de la hidratación del clínker) van a inducir cambios en las propiedades desde el estado fresco, y en las propiedades físico-mecánicas, y durables, debido a cambios en las fases sólidas y en la fase acuosa de la mezclas binarias resultantes de su mezcla con el OPC.

Modificaciones de la ESC en las propiedades en estado fresco y físico-mecánicas.

En cuanto a las propiedades en el estado fresco, la reactividad inicial más lenta de la ESC retarda sensiblemente los tiempos de inicio y final de fraguado [43, 44]. La escasa reactividad inicial de la ESC disminuye el valor absoluto del calor de hidratación en las mezclas binarias resultantes en las primeras horas de hidratación, en cambio, por su efecto de incentivar la reactividad inicial del clínker, aumenta el flujo de calor normalizado al contenido de OPC en esas primeras horas [36, 45]. Además, esta lenta reactividad inicial hace que la ganancia de las resistencias mecánicas a edades tempranas de hidratación sea más lenta que en un OPC sin adiciones minerales, especialmente cuanto mayor es el porcentaje de sustitución. En cambio a edades más avanzadas de hidratación, las resistencias mecánicas pueden igualar o incluso superar a la referencia sin ESC [17, 29, 45, 46]. A modo de ejemplo, en la Figura 3 (elaborada a partir de los datos de [17]) se comparan las resistencias mecánicas a compresión de un mortero sin adiciones minerales y uno con un 35% de sustitución de ESC. En ella se observa que hasta los 28 días de hidratación, la ESC reduce la ganancia de resistencias mecánicas, mientras que a 90 días se sobrepasa el valor alcanzado por el OPC sin adiciones minerales.

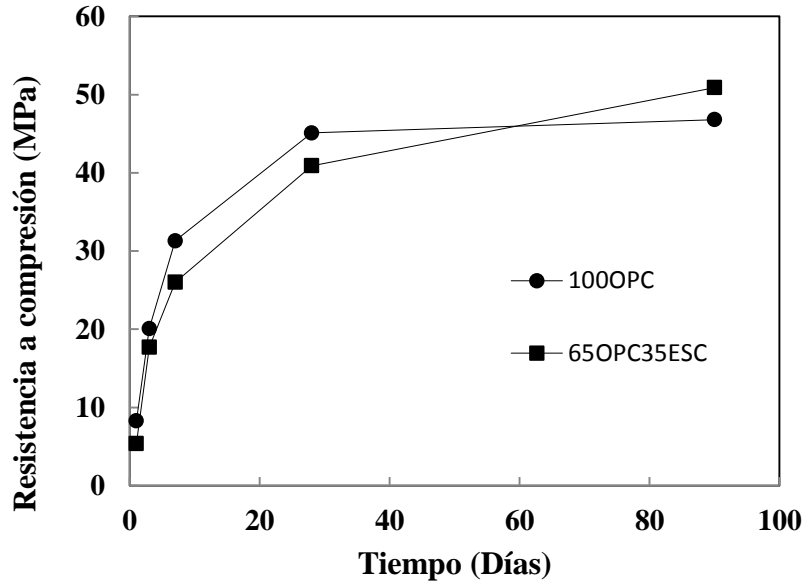


Figura 3. Comparativa de la ganancia de resistencia a compresión de un mortero con un 35% de ESC y uno sin adiciones minerales. Datos tomados de [17].

En cuanto a la estructura porosa, la inclusión de ESC conduce a un mayor refinamiento desde edades muy tempranas [47]; conforme se aumenta el tiempo de hidratación y la ESC empieza a formar geles C-S-H adicionales, el refinamiento sigue mejorando, aún más respecto a un OPC sin adiciones, por la mayor densificación de la pasta [47-50]. También la porosidad total puede reducirse con la inclusión de ESC, aunque el efecto es más significativo en la distribución del tamaño de poro [47].

Papel de la ESC en los procesos de hidratación.

En cuanto a la fase acuosa, por lo general la inclusión de ESC reduce su pH (aunque hay excepciones en la literatura [13]) debido al menor contenido en OPC de la mezcla resultante, y fundamentalmente por la formación de geles C-S-H más ricos en Al y con menor relación entre CaO y SiO₂ (relación C/S) [26, 51, 52]. Se ha demostrado que este tipo de geles C-S-H, que se forman cuando se utilizan adiciones minerales ricas en SiO₂ y Al₂O₃, retienen más álcalis en su estructura, y por tanto, conducen a un menor contenido en la fase acuosa de los poros, y por tanto también, a un menor pH [10, 15, 53-62]. La mayor capacidad de retención de álcalis en mezclas con ESC en su composición también se relaciona con su capacidad para consumir la portlandita en sus reacciones puzolánicas [35]. Además, la menor relación C/S de los geles C-S-H se relaciona con una estructura molecular más rígida, con cadenas de silicatos más largas,

y por tanto, con mayores prestaciones mecánicas [63, 64]. A largo plazo, la inclusión de ESC genera menos variaciones en la fase acuosa de la mezcla binaria resultante, tal y como se puede ver en la Tabla 3, la cual muestra el efecto de la inclusión de un 30% ESC en la fase acuosa de un OPC con un tiempo de hidratación de 20 años [65].

Tabla 3. Comparativa de la composición de la fase acuosa de una pasta con un 30% de ESC y una de referencia sin adiciones minerales. Datos tomados de [65].

Años		mM				
Edad	Muestra	K	Na	Ca	Al	Si
20	100OPC	75	144	2,4	0,30	0,39
	70OPC30ESC	79	154	3,3	0,30	0,39

El cambio porcentual más significativo es el incremento en el contenido en Ca en la mezcla binaria. Mientras que las variaciones son menores en el resto de componentes.

1.2.2 Cenizas volantes como adición mineral.

Producción, composición química y mineralógica, y propiedades de las cenizas volantes.

Las cenizas volantes (CV) se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos en hornos de carbón pulverizado para la formación de energía. Las CV obtenidas por otros métodos no deben emplearse como adiciones al OPC según la normativa [31].

Las CV están formadas mayoritariamente por SiO_2 y Al_2O_3 , y en menor medida por otros compuestos como el Fe_2O_3 . Su contenido en CaO es variable, y de hecho, según su contenido en este óxido se clasifican en silicoaluminosas con bajo contenido en CaO, cuando el contenido está por debajo del 10% (Clase F según ASTM C 618 [66]) y en silicocalcáreas con alto contenido en CaO (Clase C, >10%). Las CV Clase F (como las empleadas en la presente tesis, tal y como se detallará en la parte experimental del documento) presentan también fases cristalinas inactivas como cuarzo, magnesita o mullita.

Las CV son un polvo fino de partículas esféricas y no cristalinas con propiedades puzolánicas, no hidráulicas, por lo que su reactividad va a ser más lenta que la de la ESC [27, 67], y mucho más lenta que la del OPC [27, 68], pues requiere la formación previa de portlandita para reaccionar. El periodo necesario para que comience la reactividad puzolánica de las CV puede variar en función del tamaño de sus partículas, de la cantidad y composición de compuestos vítreos y del pH de la fase acuosa. En cualquier caso, se acepta que tras 1 año de hidratación, solo un 30% aproximadamente de las CV han reaccionado [69, 70], frente al 70% de la ESC a esa edad [30] y al casi 100% del OPC en los primeros 28 días de hidratación [29]. Además, las CV presentan cierto efecto filler para incentivar la hidratación inicial del clínker al aumentar la relación entre el agua y el OPC susceptible de ser hidratado [20, 36, 71] y poder actuar como sitios de nucleación a pesar de su elevado tamaño de partícula. Estas propiedades de las CV van a tener efectos importantes en las características de las mezclas binarias resultantes de su mezcla con el OPC.

Modificaciones de las CV en las propiedades en estado fresco y físico-mecánicas.

En cuanto a las propiedades en estado fresco, el efecto incentivador de la hidratación inicial del clínker por las CV no compensa el efecto dilución (menor contenido de OPC) debido a su prácticamente nula reactividad inicial, de tal manera que retarda los tiempos de inicio y final de fraguado, siendo mayor el retardo al aumentar el contenido de CV en la mezcla [43, 72-74]. Al igual que la ESC, reduce el flujo de calor absoluto en las primeras horas de hidratación aunque aumenta el valor normalizado al contenido de OPC por su efecto incentivador de la hidratación inicial del clínker. Por las mismas razones, la inclusión de CV reduce en gran medida las resistencias mecánicas iniciales de las mezclas resultantes [46, 75-77], aunque la reactividad más tardía de las CV favorece que con el paso del tiempo de hidratación, las mezclas con CV tengan una ganancia significativa de resistencias mecánicas [76, 77]. En la Figura 4, elaborada con datos de [10], se compara la evolución de las resistencias a compresión de un mortero formulado a partir de una mezcla binaria con CV (35%) con un mortero sin adiciones minerales.

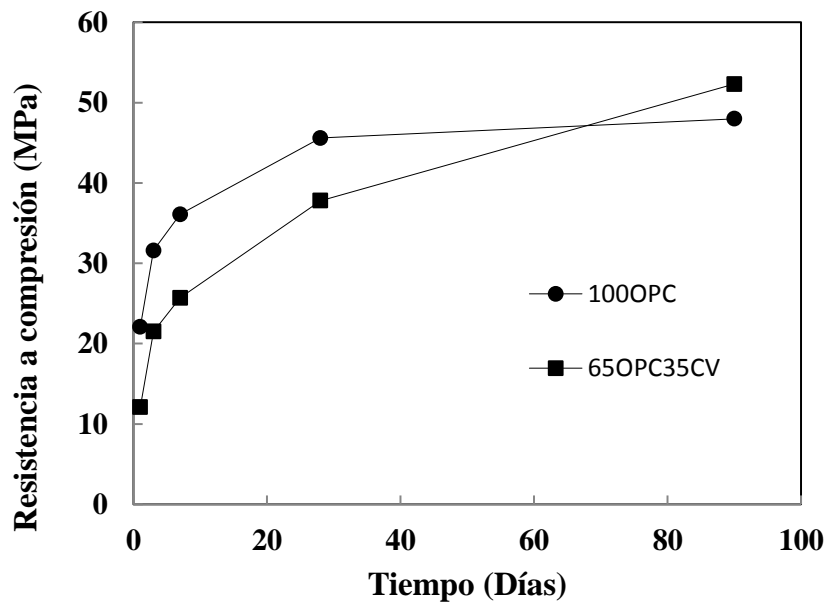


Figura 4. Comparativa de la ganancia de resistencia a compresión de un mortero con un 35% de CV y uno sin adiciones minerales. Datos tomados de [10].

Al igual que en el caso de la adición de ESC en un 35% (Figura 3), la inclusión de CV tiene un efecto negativo en la ganancia de resistencias a compresión incluso a los 28 días de hidratación, pero en este caso, las penalizaciones con respecto al mortero sin adiciones minerales son mucho más significativas que en el caso de la ESC, especialmente en los primeros días de hidratación. Sin embargo, a largo plazo la mezcla con CV puede superar las resistencias del mortero sin adiciones.

Esta reactividad más tardía de las CV también influye en la estructura porosa de las mezclas binarias [75, 76] pues a edades iniciales empeoran el refinamiento respecto a un OPC sin adiciones minerales y luego a edades más avanzadas de hidratación van mejorando su refinamiento [47, 78, 79] por la formación de los geles C-S-H adicionales como productos de las reacciones puzolánicas entre la portlandita y la sílice de las CV [50, 80]. La reactividad tardía de las CV también puede tener un efecto negativo en la porosidad total [76].

Papel de las CV en los procesos de hidratación.

En cuanto a la fase acuosa y la microestructura, los efectos de la inclusión de CV en mezclas binarias se asemejan a los comentados en el caso de la ESC (fundamentalmente formación de geles C-S-H adicionales, más ricos en Al y con menor relación C/S [81] y disminución del contenido en portlandita [35]). Como consecuencia de ello, también

reducen el pH y el contenido en álcalis en la fase acuosa de los poros, especialmente a edades avanzadas de hidratación, que es cuando las CV presentan cierta reactividad. Para reflejarlo, en la Tabla 4 se compara la fase acuosa de las mismas pastas (binaria y sin adiciones minerales) de la Figura 4 a 1 y 90 días de hidratación. Los datos también han sido extraídos de [10].

Tabla 4. Comparativa de la composición de la fase acuosa y del pH de una pasta con un 35% de CV y una de referencia sin adiciones minerales. Datos tomados de [10].

Días		mmol/l						
Edad	Muestra	K	Na	Ca	Al	Si	S	pH
1	100OPC	315	131	1,1	0,22	0,43	4,2	13,7
	65OPC35CV	310	223	2,0	0,16	0,22	1,2	13,6
90	100OPC	534	274	1,4	0,23	0,34	10,9	13,8
	65OPC35CV	241	165	0,5	0,15	0,48	2,6	13,5

La baja reactividad inicial de las CV se relaciona con que los cambios que genera en la composición de la fase acuosa, como la reducción en el contenido en sulfatos y álcalis, y por tanto, en el pH, sean mucho más significativos a 90 días de hidratación, que como se ha visto en la Figura 4, es una edad en la que las CV ya han comenzado a reaccionar en la mezcla binaria con el OPC lo suficiente como para superar las resistencias a compresión alcanzadas por la referencia sin adiciones a esa edad.

1.2.3 Fíller calizo como adición mineral.

Producción, composición química y mineralógica, y propiedades del fíller calizo.

La caliza o fíller calizo (FC) está formada fundamentalmente por CaCO_3 , y en función de este contenido se considera su pureza. Además, puede presentar trazas de otros óxidos como de silicio, aluminio o magnesio, dependiendo de la naturaleza geológica de la roca de la que proceda.

Por sus propiedades físicas, especialmente por su distribución de tamaño de partículas, el FC ocupa los espacios generados entre las partículas del clínker, mejorando sus propiedades tanto en estado fresco como endurecido al poder ejercer como sitios de

nucleación de productos de hidratación. Además, presenta cierta reactividad en presencia de Al.

Modificaciones del FC en las propiedades en estado fresco y físico-mecánicas.

En cuanto a las propiedades en estado fresco, el FC reduce los tiempos de inicio y final de fraguado, incluso cuando se usa en cantidades muy superiores a las recomendadas para evitar el efecto dilución [82]. En cuanto al calor de hidratación, el FC aumenta significativamente el calor de hidratación (normalizado al contenido en OPC del material) desde los primeros momentos de la hidratación debido a su efecto incentivador de la hidratación inicial del clínker [83, 84], especialmente, cuanto menor es su tamaño de partícula [85]. En cuanto a las propiedades físico-mecánicas, el FC acelera la hidratación inicial del clínker [83, 84], especialmente la de las partículas de C_3S [86, 87] por lo que repercute positivamente en el refinamiento de la estructura porosa [88] y en las resistencias mecánicas iniciales de la mezcla binaria resultante [17], sobre todo cuando se usa en pequeñas cantidades. Por el contrario, a largo plazo, la dilución puede tener un efecto negativo en la ganancia de propiedades físico-mecánicas [17], por lo que se recomienda que la cantidad de FC empleado no supere un 10-15% de sustitución [16, 17, 82, 89]. Además, la adición de FC puede reducir la porosidad total de la mezcla resultante [90]. Para ejemplificar el efecto de la adición de FC a un OPC en la ganancia de resistencias mecánicas en función de la edad de hidratación y del porcentaje de sustitución, en la Figura 5 se compara la evolución de las resistencias a compresión de una muestra control sin adiciones minerales, con dos mezclas binarias con un 10 y un 20% de FC. Los datos han sido tomados de [17].

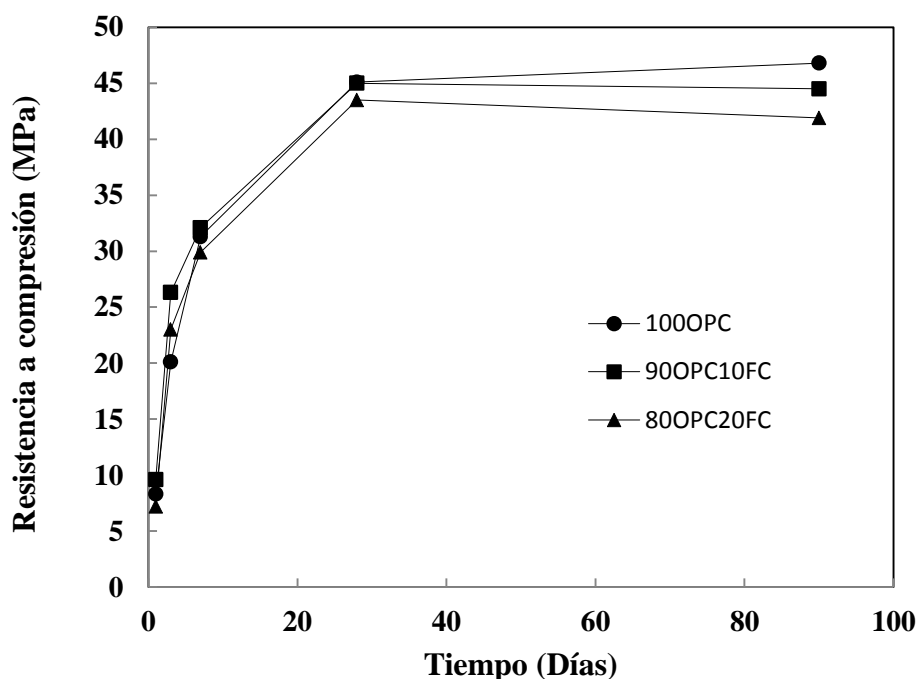


Figura 5. Comparativa de la ganancia de resistencia a compresión de un mortero con un 10% de FC, otro con un 20% y uno sin adición. Datos tomados de [17].

Con la adición de una pequeña cantidad de FC (10%), se consigue que el efecto incentivador de la hidratación del clínker sea más fuerte que el efecto dilución, de tal manera que la mezcla binaria resultante posee mejores resistencias a compresión incluso a los 7 días de hidratación, y además, a edades más avanzadas, no existe prácticamente penalización. Sin embargo, el aumento del contenido de FC a un 20% penaliza más las resistencias a compresión, tanto a edades iniciales de hidratación como a más avanzadas, por lo que se recomiendan contenidos de FC más bajos al 20% en las mezclas.

Papel del FC en los procesos de hidratación.

A pesar de carecer de propiedades hidráulicas o puzolánicas, el FC presenta cierta reactividad, especialmente en sistemas ricos en Al. Esta reactividad del FC, unida a sus propiedades físicas, va a causar que al mezclarse con el OPC, incluso en cantidades muy pequeñas para evitar o minimizar el efecto dilución, tengan efectos importantes en las características y propiedades de la mezcla binaria resultante.

En cuanto a la fase acuosa y a las fases sólidas, el carbonato cálcico del FC va a reaccionar con los aluminatos (cuando éstos se encuentran de manera abundante en el

sistema) dando lugar a compuestos hidratados como monocarboaluminato o hemicarbonato. A su vez, la formación de monocarboaluminato promueve la estabilización de la etringita, evitando su transformación a monosulfato (ya que el Al reacciona con los carbonatos, limitando así su reacción con la etringita para formar monosulfato), lo que incrementa el volumen de los productos de hidratación formados, debido a la baja densidad de la etringita [8]. Esto puede tener un impacto positivo en la ganancia de resistencias mecánicas [10, 17]. En la Tabla 5, se compara la fase acuosa de un OPC sin adiciones y una mezcla binaria con un 5% de FC a 1 y 90 días de hidratación. Los datos mostrados han sido tomados de [10].

Tabla 5. Comparativa de la composición de la fase acuosa y del pH de una pasta con un 5% de FC y una sin adición. Datos tomados de [10].

Días		mmol/l						
Edad	Muestra	K	Na	Ca	Al	Si	S	pH
1	100OPC	315	131	1,1	0,22	0,43	4,2	13,7
	95OPC5FC	443	258	1,5	0,21	0,37	6,3	13,7
90	100OPC	534	274	1,4	0,23	0,34	10,9	13,8
	95OPC5FC	537	274	1,2	0,21	0,30	25,1	13,7

Comparando ambas muestras, se observan diferencias más significativas a 1 día de hidratación, que es cuando el FC incentiva la hidratación del clínker, manifestándose en una mayor liberación de álcalis. En cambio, a 90 días de hidratación, las diferencias son menos significativas.

Por otro lado, es esperable que la adición de FC conduzca a una formación inicial más rápida de portlandita y geles C-S-H, pero que su formación a más largo plazo esté limitada por la reducción en el contenido de OPC.

1.2.4 Comparativa de los efectos de las adiciones minerales.

Resumiendo los distintos efectos con los que se relaciona el uso de las escorias de alto horno, las cenizas volantes y el filler calizo, aunque todas ellas presentan ventajas en las propiedades cuando se emplean en mezclas binarias en su combinación con el OPC, también se detectan limitaciones que tienen su relevancia en las distintas etapas de generación de las propiedades del material base cemento a producir. De cualquier modo,

los efectos generados varían en función del contenido de adición empleado. En la Tabla 6 se han recogido los efectos más significativos para cada una de las tres adiciones minerales utilizadas en la presente tesis. De su análisis y comparación se detectan las diferencias tanto en lo referente a la cinética en los procesos de hidratación con el OPC con el que interaccionan, como en sus propios procesos de hidratación, siendo posible deducir la existencia de sinergias en dichos procesos mediante una mezcla óptima de varias adiciones minerales, aspecto éste en el que se busca profundizar en la presente tesis doctoral.

Tabla 6. Comparativa de los efectos más significativos de escorias de alto horno, cenizas volantes y fíller calizo en mezclas binarias con cemento Portland.

AM	Estado Fresco	Prop. Físico-Mecánicas	Fase Acuosa	Fases Sólidas
ESC	Retraso tiempos de fraguado. Reducción calor de hidratación.	Reducción resistencias iniciales. Aumento resistencias a medio/largo plazo. Mayor refinamiento poroso desde inicio.	Reducción pH y álcalis (aunque hay excepciones).	Formación adicional C-S-H. Consumo portlandita. C-S-H más ricos en Al y más pobres en C/S.
CV	Retraso tiempos de fraguado. Reducción calor de hidratación.	Reducción resistencias iniciales y a medio plazo. Aumento resistencias a largo plazo. Menor refinamiento inicial. Mayor refinamiento poroso a largo plazo.	Reducción pH y álcalis. Efecto a largo plazo.	Formación adicional C-S-H. Consumo portlandita. C-S-H más ricos en Al y más pobres en C/S. Efecto a largo plazo.
FC	Aceleración tiempos de fraguado. Importante aumento calor de hidratación por masa de OPC.	Aumento resistencias iniciales. Reducción resistencias a largo plazo. Mayor refinamiento poroso desde inicio.	Aumento álcalis liberados inicialmente.	Formación monocarboaluminato. Estabilización etringita. Bloqueo formación monosulfato.

AM: Adición mineral.

Ante estas limitaciones en el uso individual de cada una de las adiciones minerales, surgen las llamadas mezclas ternarias (formadas por la mezcla de OPC con dos

adiciones minerales de manera conjunta), con el fin de optimizar las sinergias entre todos los componentes de la mezcla que permitan eliminar, o al menos minimizar, las limitaciones de las mezclas binarias.

1.3. El papel de las multiadiciones en el cemento Portland: mezclas ternarias.

1.3.1 Preparación de cementos con multiadiciones: normativa.

Los estudios realizados en mezclas ternarias muestran que efectivamente se pueden reducir los inconvenientes y potenciar las mejoras que causan de manera individual cada una de sus adiciones, de tal manera que se puedan formular mezclas ternarias (con los componentes y cantidades adecuados) que mejoren las propiedades de las mezclas binarias e incluso de las muestras con solo OPC sin adiciones minerales. El Comité Europeo de Normalización (CEN) está en vías de aumentar el tipo de cementos ternarios normalizados tal y como se puede ver en la propuesta de la Tabla 7 tomada de [2].

Tabla 7. Propuesta de CEN para normalizar más tipos de cementos ternarios. Tomada de [2].

Main types	Notation of the 37 products (types of common cement)	Composition (percentage by mass ^a)											Minor additional constituents
		Main constituents											
		Clinker	Blast-furnace slag	Silica fume	Pozzolana		Fly ash		Burnt shale	Limestone			
					natural	natural calcined	siliceous	calcareous		L	LL		
			K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Portland cement	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Portland-composite cement										
		CEM II/A-M	80-88	12-20								0-5	
		CEM II/B-M	65-79	21-35								0-5	
		CEM II/C-M (S-L)	50-64	16-44	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/C-M (S-LL)	50-64	16-44	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/C-M (P-L)	50-64	—	—	16-44	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/C-M (P-LL)	50-64	—	—	16-44	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/C-M (V-L)	50-64	—	—	—	—	16-44	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/C-M (V-LL)	50-64	—	—	—	—	16-44	—	—	—	6-20	0-5
...											
CEM V	Slag-pozzolanic cement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	—	18-30		—	—	—	—	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	—	31-49		—	—	—	—	0-5	
CEM VI	Composite cement ^c	CEM VI (S-L)	35-49	31-59	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM VI (S-LL)	35-49	31-59	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM VI (S-V)	35-49	31-59	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5

^a The values in the table refer to the sum of the main and minor additional constituents.

^b The proportion of silica fume is limited to 10 %.

^c In Portland-composite cements CEM II/A-M, CEM II/B-M and CEM II/C-M, in Pozzolanic cements CEM IV/A and CEM IV/B, in Slag-pozzolanic cements CEM V/A and CEM V/B and in Composite cements CEM VI the main constituents other than clinker shall be declared by designation of the cement (for examples, see Clause 8).

1.3.2 Papel de los cementos con multiadiciones: desarrollo de propiedades mecánicas, estado fresco, fase acuosa y fases sólidas.

Como se ha comentado, uno de los principales inconvenientes del uso de ESC, o sobre todo, de CV, como adición única añadida al OPC, deriva de sus reactividades iniciales más lentas que las del OPC, lo cual limita en gran medida la ganancia de resistencias mecánicas a esas edades, especialmente cuando sustituyen en grandes cantidades al OPC [91]. Por el contrario, el FC presenta el escenario opuesto, pues tiene efectos muy positivos a corto plazo incentivando la hidratación inicial del clinker del OPC, pero limita la reactividad del material base cemento a largo plazo, que es cuando la ESC o las CV presentan mayor reactividad. Por ello, recientes investigaciones han buscado combinar ESC o CV con FC para potenciar las sinergias entre ellos y el OPC y reducir los inconvenientes causados en la mezcla por cada una de las adiciones minerales cuando se usan de manera individual [10, 16, 17, 20, 38, 45, 82, 92-94]. Los estudios

realizados se han enfocado principalmente en evaluar las propiedades mecánicas resultantes al emplear este tipo de mezclas ternarias, analizando así la sinergia de las adiciones empleadas, ya que por un lado, estas propiedades son la consecuencia directa de la mayor o menor reactividad de la mezcla resultante a lo largo del periodo de hidratación, y por otro, van a estar íntimamente relacionadas con otras propiedades y características de las mezclas como la durabilidad, la distribución del tamaño de poro o la formación/consumo de fases sólidas.

Sin embargo, los resultados obtenidos por los diversos autores muestran diferencias significativas entre sí. Por un lado, existen publicaciones en las que se destaca la mejora de propiedades desde el inicio debido al empleo conjunto de varias adiciones. Por ejemplo, *Carrasco et al.* [16] mostraron como una mezcla ternaria formada por un 72% OPC + 22% ESC + 6% FC alcanzaba resistencias mecánicas muy similares a una mezcla binaria con ESC con solo un 15% de sustitución (es decir, con prácticamente la mitad de sustitución que en el caso de la mezcla ternaria mencionada (28%)), con mejores prestaciones a largo plazo que un OPC sin adiciones minerales, y una penalización a corto plazo de tan solo el 7%. Resultados muy parecidos fueron mostrados por *Menéndez et al.* [17] en los que mezclas ternarias formadas por OPC, ESC y FC hasta un 45% de sustitución de OPC (35% ESC + 10% FC), alcanzaban resistencias mecánicas similares o superiores al OPC sin adiciones minerales tanto a 1 como a 90 días de hidratación. Por el contrario, las mezclas binarias formuladas solo con ESC tenían unas resistencias mecánicas iniciales sensiblemente más bajas, mientras que las formuladas solo con FC tenían una importante penalización a largo plazo, incluso con porcentajes de sustitución más pequeños en ambos casos que en el de la mezcla ternaria comentada. Esta sinergia entre adiciones minerales y OPC en mezclas ternarias también se ha corroborado en la combinación de OPC + CV + FC [93], aunque en este caso hay una ligera pérdida de resistencias mecánicas iniciales en la mezcla ternaria respecto a la referencia sin adiciones minerales debido a la menor reactividad inicial de las CV frente a la ESC. Sin embargo, es muy notable la mejora a esas edades con respecto a mezclas binarias con menor porcentaje de sustitución formuladas solo con OPC y una única adición mineral. En el caso de las sinergias entre ESC, CV y OPC, también se han conseguido formular mezclas ternarias con una baja penalización de resistencias mecánicas con respecto al OPC desde el primer día de hidratación, incluso con un 40% de sustitución (15% CV + 25% ESC) [27] a pesar de la menor reactividad

inicial que presentan ambas adiciones por separado en comparación con el clínker del OPC.

Sin embargo, otros autores han publicado resultados que no muestran las sinergias entre las adiciones minerales y el OPC de manera tan clara como en los casos anteriores, fundamentalmente en lo que respecta a las prestaciones mecánicas iniciales de las mezclas ternarias resultantes [10, 20, 38, 82, 94, 95]. Por lo general, estas penalizaciones se van reduciendo con el tiempo de hidratación, e incluso en muchos casos, se sobrepasan los resultados obtenidos por mezclas sin adiciones, aunque las penalizaciones mecánicas iniciales son muy significativas.

Por lo general, la principal diferencia observada entre las distintas publicaciones es que aquellas que muestran las sinergias más claras desde las primeras etapas de la hidratación emplean un OPC con un contenido bajo en álcalis en su composición química y/o en C_3A en su composición mineralógica [16, 17, 27, 93], y por el contrario, la sinergia no se muestra tan clara desde las etapas iniciales de la hidratación en los casos en los que el OPC utilizado presenta una composición más rica en ellos [10, 20, 38, 82, 94, 95].

Por ejemplo, *De Weerd et al.* [20] mostraron mezclas ternarias con distintas combinaciones de CV y FC sustituyendo un 35% de OPC con un contenido en álcalis ($Na_2O_{eq.}$) de 1,4%, y en C_3A de 9%, y en todos los casos, las prestaciones mecánicas a 1 día de hidratación eran muy inferiores a las obtenidas en la referencia sin adiciones (un máximo de 14,6 MPa de resistencia a compresión y de 3,4 MPa a flexión de las mezclas ternarias frente a 22,9 y 4,9 MPa respectivamente en el caso de la referencia sin adiciones minerales). Evidentemente, reduciendo el porcentaje de sustitución de este tipo de OPC por adiciones minerales, se reduce la pérdida de resistencias mecánicas iniciales, como en el caso publicado por *Yilmaz y Olgun* [94], en el que sustituciones de un 20% (con distintas combinaciones) de un OPC, con un clínker con $C_3A = 9\%$ y $Na_2O_{eq.} = 0,94\%$, por CV y FC inducían pérdidas en torno a un 20% en comparación con la referencia sin adiciones a 2 días de hidratación. La sinergia entre ESC, CV y un OPC con $C_3A = 8\%$ y $Na_2O_{eq.} = 0,9\%$ también se ve penalizada de manera significativa incluso a los 7 días de hidratación en mezclas ternarias con 30-50% de sustitución [95].

Incluso, existen casos intermedios, en los que los OPC utilizados presentan un contenido en C_3A y álcalis ligeramente superiores a los considerados como bajos, y en

los que la caída inicial de resistencias mecánicas es intermedia en comparación con los dos extremos que se han comentado anteriormente. Por ejemplo, *Hoshino et al.* [38] ensayaron una mezcla ternaria formada por un 57,6% de OPC ($C_3A = 6,8\%$ y $Na_2O_{eq.} = 0,62\%$), un 38,4% de ESC y un 4% de FC con una caída del 20% en la resistencia a compresión tras 3 días de hidratación.

En la Tabla 8 se resumen las diferencias iniciales en las sinergias entre el OPC y las dos adiciones minerales de las mezclas ternarias en función del contenido en C_3A y en álcalis de los OPC empleados.

Tabla 8. Comparativa de las sinergias iniciales en mezclas ternarias de la literatura en función de la composición del OPC empleado.

Referencia	OPC			% Adiciones	Sinergia inicial
	% C_3A	% $Na_2O_{eq.}$	% en la mezcla		
[16]	4	0,9	72	22 ESC + 6 FC	Buena
[17]	2	0,8	55	35 ESC + 10 FC	Buena
[27]	11	0,3	60	25 ESC + 15 CV	Buena
[38]	7	0,6	57,6	38, 4 ESC + 4 FC	Intermedia
[20]	9	1,4	65	35 (CV + FC)	Mala
[94]	9	0,9	80	20 (CV + FC)	Mala
[95]	8	0,9	70-50	30-50 (CV + ESC)	Mala

Como se ha comentado anteriormente, la combinación de altos, o al menos no bajos, contenidos en álcalis y en C_3A de los OPC conducen a unas malas sinergias iniciales entre él y las adiciones minerales, y consecuentemente, unas bajas prestaciones mecánicas iniciales de las mezclas ternarias resultantes.

A pesar de las diferencias observadas en el impacto de la inclusión de adiciones minerales en las prestaciones mecánicas iniciales de la mezcla ternaria resultante en comparación con su referencia sin adiciones, por lo general, en todos los casos mencionados en los que las resistencias mecánicas se evaluaron también a edades avanzadas de hidratación (90 o más días de hidratación), los resultados de las mezclas ternarias eran muy similares a los de la mezcla sin adiciones. Es decir, en los casos formulados con un OPC sin bajo contenido en álcalis o C_3A , las caídas iniciales se han ido recuperando con los días de hidratación. De hecho, *De Weerd et al.* [10] publicaron un caso en el que una mezcla formada por OPC (65%), CV (30%) y FC (5%) pasaba de

tener una pérdida de resistencia a compresión de un 44% a 1 día de hidratación respecto a la referencia sin adiciones minerales, a sobrepasarla en un 15% a 90 días, siendo uno de los casos analizados con mayor mejora a esa edad, usando un OPC con un alto contenido en C_3A (11%) y álcalis (1,3% de $Na_2O_{eq.}$). Además, hay que destacar que la inclusión de FC en mezclas con OPC y ESC o CV, puede mejorar las resistencias mecánicas iniciales de las mezclas binarias sin FC, independientemente de la composición del OPC [10, 16, 17, 20, 38, 82, 92-94].

El estudio de otros aspectos como el estado fresco, la fase acuosa o las fases sólidas en mezclas ternarias con ESC, CV o FC como adiciones minerales no ha sido tan amplio como el de las resistencias mecánicas. En el estado fresco, *Elkhadiri et al.* [93] demostraron como las sinergias entre las CV y el FC, además de conducir a buenas resistencias mecánicas iniciales como se ha comentado anteriormente, reducen claramente los tiempos de fraguado con respecto a mezclas binarias con porcentajes de sustitución similares. La inclusión de FC reduce los tiempos de fraguado de las mezclas binarias con ESC o CV, e incluso, puede reducir, en los porcentajes de sustitución adecuados, los de la referencia sin adiciones minerales; además de incrementar el flujo de calor inicial en los análisis calorimétricos en comparación con las mezclas binarias sin FC [82]. Además, la combinación de ESC y CV reduce mucho los tiempos de fraguado respecto a las mezclas binarias con solo una de ellas en composición con el mismo porcentaje de sustitución, demostrando efectos sinérgicos entre ellas, ya que de manera individual retardan de manera muy significativa los tiempos respecto a la referencia sin adiciones minerales [43].

En el estudio en fases sólidas, la inclusión de FC en mezclas con CV [10, 20] y/o ESC [96] se relaciona con un incremento en el contenido en agua combinada y por tanto, en la formación de los principales productos de hidratación, en comparación con la mezcla binaria sin FC, reduciendo así la penalización inicial respecto a la referencia sin adiciones que generan la ESC o las CV en mezclas binarias. Además, la inclusión de FC en una mezcla con OPC, ESC y CV promueve la formación de monocarboaluminato y la estabilización de la etringita, con el consecuente incremento del volumen de los productos de hidratación [96]. Este fenómeno también se ha observado añadiendo FC en una mezcla con ESC [38]. Además, la acción conjunta de la ESC y las CV conlleva a una reducción muy significativa en el contenido en portlandita de las pastas ternarias resultantes [35].

En el estudio de la fase acuosa, la mayoría de los estudios de la composición y del pH de mezclas ternarias se centran en el desarrollo de formulaciones de bajo pH que incorporan también adiciones minerales distintas a las empleadas en la presente tesis, como humo de sílice, metacaolín o nanosílice [54, 55, 97]. En cuanto al estudio de la fase acuosa en mezclas ternarias formadas por OPC más dos de las adiciones empleadas en la presente tesis, se ha demostrado que la adición de CV y FC al OPC provoca como cambios más significativos descensos del pH y de los contenidos en S y Al, tanto a edades iniciales como a más avanzadas de hidratación [10].

Por tanto, aunque se ha avanzado en los últimos años en los estudios con mezclas de cemento Portland y varias adiciones minerales de manera simultánea, en general de estos estudios se detectan diferencias entre los autores, además de por emplear diferente tipología de materiales de partida como el tipo de OPC, porque el estudio se dirige fundamentalmente a aspectos mecánicos, y en menor medida a aspectos microestructurales. En la presente tesis se abordará la sinergia de los distintos componentes desde la microestructura a la generación de prestaciones macroestructurales intentando establecer interrelación entre ellos y los componentes de las mezclas ternarias que tendrán cabida en la próxima norma europea de cementos acorde con la propuesta mostrada en la Tabla 7, analizando también la influencia de la composición del OPC empleado en la mezcla.

1.4. Modelización termodinámica de los procesos de hidratación de los materiales base cemento.

La modelización termodinámica de la hidratación de pastas de mezclas ternarias, binarias y referencias, se ha llevado a cabo en la presente tesis doctoral para completar el estudio y la comparativa de la evolución de las fases sólidas en función del OPC y las adiciones minerales empleadas.

La modelización termodinámica es una herramienta muy utilizada en el estudio de la hidratación de los materiales base cemento [8, 26, 55, 96, 98]. Se basa en el uso de códigos geoquímicos que interpretan las interacciones entre la fase acuosa y las fases sólidas del material base cemento, y los factores que pueden influir en esas

interacciones [98]. Para ello, los modelos requieren de información de partida respecto a la composición química y reactividades de cada uno de los materiales mezclados, relación agua/cemento o condiciones de curado, entre los parámetros más significativos. Su uso es válido tanto para corroborar datos experimentales como para predecir comportamientos, especialmente a largo plazo por la mayor dificultad logística que conlleva la toma de datos. Entre los posibles usos de la modelización termodinámica, se encuentran el estudio de la evolución de la hidratación en el tiempo, y la evaluación del efecto de la mayor o menor sustitución de OPC por adiciones minerales en la hidratación a una determinada edad de un material base cemento. La Figura 6, tomada de [8], muestra el modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de un OPC con un 7,5% de C_3A y un 0,9% de Na_2O_{eq} sin adiciones minerales.

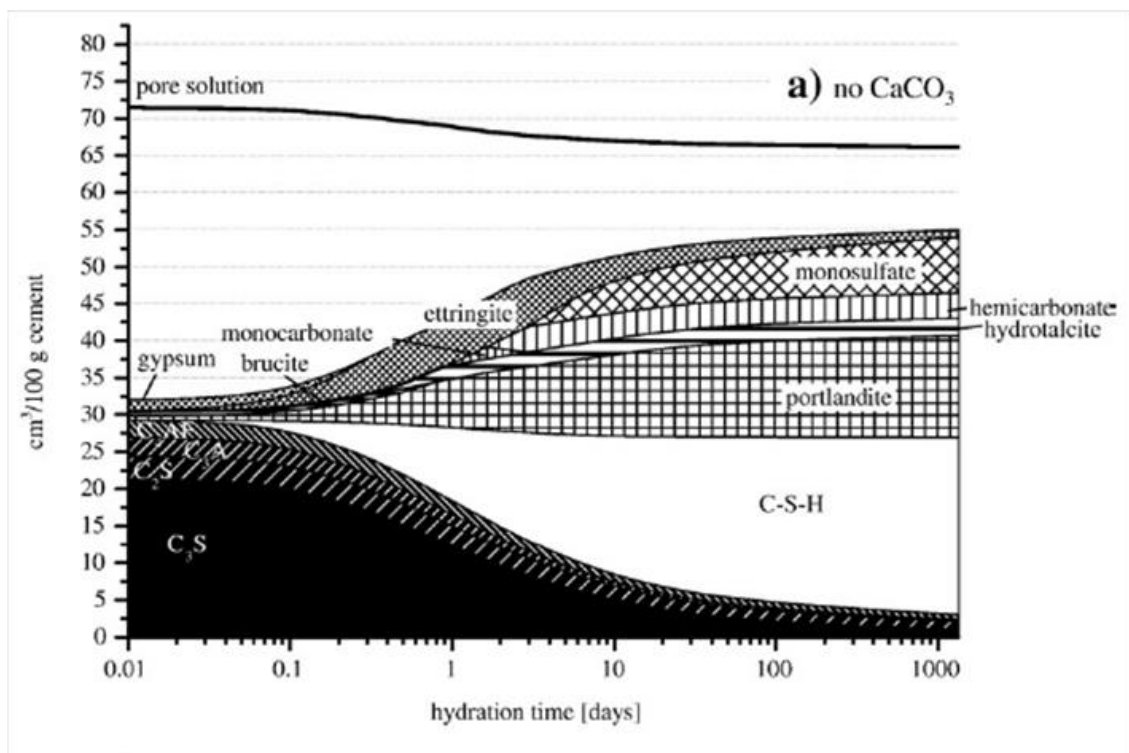


Figura 6. Modelización termodinámica de una pasta de un OPC sin adiciones minerales.
Tomada de [8].

Los cálculos del modelo muestran como en un primer momento la pasta está formada por los anhidros del OPC, el yeso y la fase acuosa, y como luego estas fases se van consumiendo parcial o completamente dando lugar a distintos productos de hidratación, principalmente geles C-S-H, portlandita, etringita, y monosulfato.

Como se ha visto anteriormente, la inclusión de adiciones minerales modifica los procesos de hidratación de los materiales base cemento. La reactividad puzolánica de la

ESC promueve la formación de geles C-S-H adicionales y el consumo de portlandita [35]. En la Figura 7 (tomada directamente de [26]) se muestra una modelización termodinámica del efecto de la ESC en las fases sólidas de una pasta en función del grado en el que sustituye al OPC, considerando una reactividad del 100% del OPC y del 75% de la ESC.

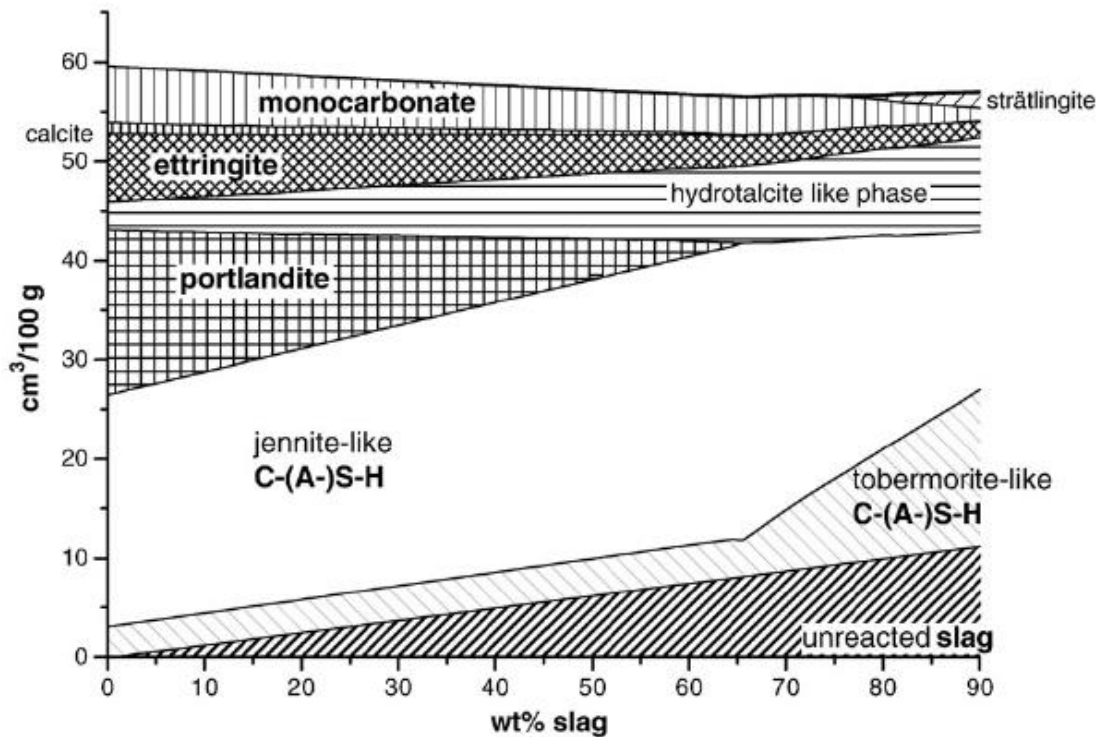


Figura 7. Modelización termodinámica del efecto de la ESC en las fases sólidas de una pasta de OPC en función del grado de sustitución. Tomada de [26].

Según la modelización de la Figura 7, además de promover la formación de más geles C-S-H (o C-A-S-H por su enriquecimiento en Al) y el consumo de portlandita, la inclusión de ESC también aumenta la formación de hidrotalcita ($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e incluso strätlingita ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o C_2ASH_8 en la nomenclatura de la química del cemento) en porcentajes muy altos de sustitución, y reduce el contenido en ettringita y monocarboaluminato, especialmente en porcentajes muy altos de sustitución.

La inclusión de CV también modifica los procesos de hidratación. Como se puede ver en el modelo termodinámico de la Figura 8, en el que se muestra su efecto en las fases sólidas de una pasta en función del grado en el que sustituye al OPC (tomada directamente de [26]), hay ciertas diferencias con el de la ESC de la Figura 7. En este caso, se ha considerado una reactividad del 50% de las CV y del 100% del OPC.

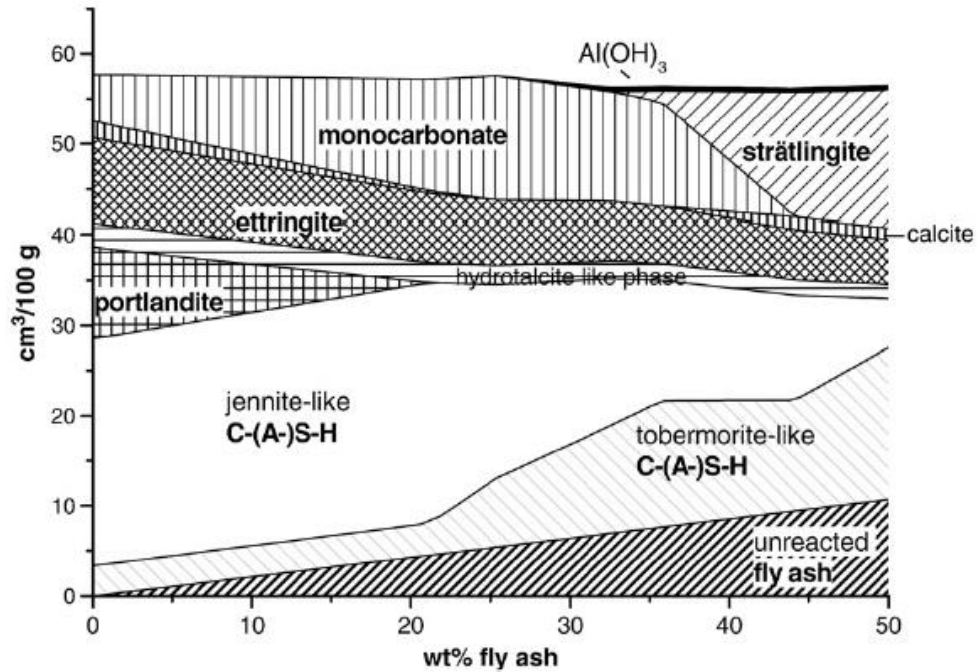


Figura 8. Modelización termodinámica del efecto de las CV en las fases sólidas de una pasta de OPC en función del grado de sustitución. Tomada de [26].

La inclusión de CV promueve la formación de geles C-S-H (o C-A-S-H) y el consumo total de portlandita con sustituciones de solo el 20% según el cálculo del modelo termodinámico. Además, también reduce el contenido en ettringita y de monocarboaluminato, que en sustituciones alrededor del 40% desaparecería a favor de la strätlingita.

Por último, en la Figura 9, tomada directamente de [8], se muestra el modelo termodinámico de una mezcla con un 4% de FC (CaCO_3) (que al ser menor del 5%, no puede considerarse como mezcla binaria). Comparando este modelo con el del OPC sin adiciones minerales (Figura 6), se puede analizar el efecto ese 4% de FC en la evolución de las fases sólidas de la pasta.

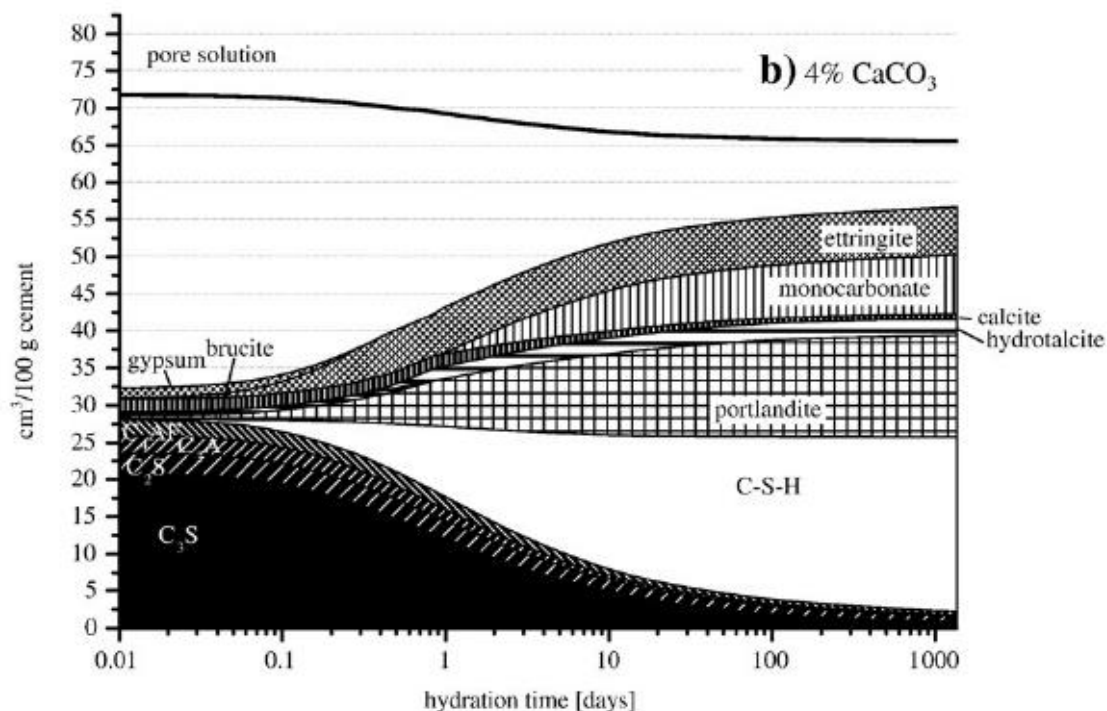


Figura 9. Modelización termodinámica de una pasta con un 4% de sustitución de OPC por FC. Tomada de [8].

En la Figura 9, en comparación con la Figura 6, se corrobora que la presencia de FC favorece la formación de monocarboaluminato y la estabilidad de la etringita. Además, en ese porcentaje de sustitución, impide o reduce la formación de monosulfato, hemicarbonato o hidrotalcita

Del análisis de los modelos termodinámicos de hidratación de mezclas binarias con adiciones se deduce el interés de confirmar si en mezclas ternarias con adiciones minerales se mantienen los procesos de hidratación y si la acción sinérgica de los distintos componentes de la mezcla afecta a sus procesos de hidratación, aspecto este último que se pretende abordar en la tesis, junto a la evaluación de la estabilidad de las pastas a largo plazo. Además, también se evaluará la capacidad de predicción de los modelos termodinámicos en las distintas edades de hidratación, comparándolos con los resultados obtenidos experimentalmente.

1.5. Contribución de las adiciones minerales en la durabilidad de los materiales base cemento.

La instrucción EHE-08 [99] define la durabilidad como la capacidad que tiene una estructura de soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que pudieran llegar a causar su degradación prematura como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en su análisis estructural. Se establece una vida útil específica para cada tipo de estructura, por lo que se requiere diseñar el hormigón desde un punto de vista resistente y durable para que la funcionalidad, estética y seguridad de la estructura no se pierdan durante esa vida útil definida.

Los agentes físicos y químicos pueden agredir al hormigón, no solo en superficie, sino también en el interior, debido a la existencia de canales capilares en su seno. La durabilidad de un hormigón está fuertemente relacionada con la capacidad y velocidad de succión del hormigón a través de sus poros capilares, y por lo tanto, está altamente relacionada con su estructura porosa. Cuanto menor sea la porosidad y la interconexión de los poros, más dificultad tendrá el agresivo para avanzar en el seno del material.

Las principales causas de deterioro que pueden poner en peligro la durabilidad de los hormigones son:

- Físicas: humedad y temperatura, fenómenos de hielo-deshielo, abrasión, impactos, sobrecargas (estáticas y dinámicas)...
- Químicas: sulfatos, aguas (lixiviación), reacciones árido/álcali... que actúan directamente sobre la estabilidad química del hormigón generando procesos expansivos y alteración de fases hidratadas. Los procesos de carbonatación y penetración de cloruros que actuando sobre el hormigón generalmente no afectan a su estabilidad, sí que lo hacen en el caso de que lleve un refuerzo de armaduras de acero (hormigón armado). El hormigón por su carácter alcalino favorece la generación espontánea de una capa sub-microscópica sobre la armadura de acero que lo protege del ambiente exterior y del propio hormigón. La carbonatación del hormigón es un proceso que se relaciona con una reducción del pH del medio (pérdida de la reserva alcalina). El CO_2 de la atmósfera penetra en los poros del hormigón, disolviéndose en la fase acuosa, modificando los equilibrios químicos entre ella y los hidratos de la fase sólida, lo cual causa la precipitación del CaCO_3 , la densificación de la microestructura y la disminución del pH en la fase acuosa [100]. El contenido en portlandita es

clave para ralentizar la penetración del frente de carbonatación, al reaccionar con el CO_2 [101] actuando como barrera a la penetración por mantener el valor del pH por encima de aproximadamente 12.5 [102]. Cuando el frente llega al nivel de la armadura, se produce la ruptura generalizada de la capa pasiva, y por tanto, la corrosión se generaliza en toda la superficie. Por su parte, la acción de los cloruros, que se pueden encontrar en el aerosol marino y en las sales de deshielo, conduce a rupturas en puntos críticos de la capa pasiva, depositándose sobre la superficie, formando una pila electroquímica y generando pérdidas localizadas de sección del armado (picaduras).

Al igual que en el resto de propiedades, la sustitución parcial de OPC por adiciones minerales conduce a cambios en la propiedades de durabilidad de las mezclas resultantes. A continuación, se exponen los principales efectos que tienen las adiciones minerales estudiadas en la presente tesis doctoral en la durabilidad.

1.5.1 Efecto de la adición de escoria de alto horno en las propiedades durables de materiales base cemento.

La mejora del refinamiento por la inclusión de ESC desde las etapas iniciales de hidratación trae consigo una disminución de la porosidad accesible al agua (porosidad capilar: 10 nm-1 μ m) [29], y por tanto, una disminución del coeficiente de absorción capilar [67] y de la entrada de agresivos por esta vía [103]. Además, el mayor refinamiento de la estructura porosa y la densificación de la pasta del material base cemento, junto a la capacidad ligante que tienen las ESC con los iones cloruro, traen consigo una reducción significativa de su penetración [80, 104-106], que es especialmente importante en aquellas mezclas de ESC con un OPC bajo en C_3A , ya que éste es el anhidro del clínker que más manifiesta esta propiedad [107, 108]. En cuanto a la carbonatación, la inclusión de ESC disminuye la resistencia del material debido al menor contenido en portlandita (tanto por el menor contenido de OPC, como por su consumo en las reacciones puzolánicas de la ESC) [47, 92], pues es una fase que impide la bajada del pH [102] actuando como barrera del frente de carbonatación.

1.5.2 Efecto de la adición de cenizas volantes en las propiedades durables de materiales base cemento.

La reactividad tardía de las CV se relaciona con incrementos de la absorción capilar y de la porosidad efectiva a edades tempranas de hidratación [109], debido al bajo refinamiento de la estructura porosa que causa la adición de CV a esas edades. Con el avance de la hidratación, la estructura se va refinando y los geles C-S-H van obstruyendo los poros, lo cual acaba causando que la adición de CV al OPC reduzca el ingreso de distintos agentes agresivos, como los cloruros [80, 88, 110, 111]. Las CV tienen capacidad para ligar cloruros gracias a sus fases alumínicas. Por último, al igual que ocurre con la inclusión de ESC, la inclusión de CV aumenta el riesgo de carbonatación en la mezcla binaria resultante en comparación con la del OPC sin adiciones minerales por el menor contenido en portlandita [47, 112, 113].

1.5.3 Efecto de la adición de filler calizo en las propiedades durables de materiales base cemento.

El mayor refinamiento que causa la inclusión de FC por su distribución del tamaño de partícula, trae consigo mejoras relacionadas con la mayor dificultad a la entrada de agresivos, como la reducción de la absorción capilar [114]. En cambio, en cuanto a la penetración de cloruros, se considera que el efecto puede ser ligeramente negativo al reaccionar el FC con el C₃A del OPC, y por tanto, reducir la capacidad ligante del clínker del OPC [115]. Además, la adición de FC puede tener un efecto positivo sobre la porosidad total y la carbonatación del material [90].

1.5.4 Durabilidad de materiales base cemento con multiadiciones minerales.

Los estudios experimentales sobre la durabilidad en mezclas con más de una adición mineral son muy escasos. Destacan los realizados en [116], en los que distintas mezclas de hormigón con OPC + ESC + FC mostraban una mayor carbonatación y una menor difusión de cloruros que el OPC sin adiciones minerales, acentuándose el efecto en los casos con mayores porcentajes de sustitución. También en la presente tesis se ha

buscado analizar el efecto del empleo de varias adiciones minerales en las propiedades durables de la formulación ternaria resultante.

2. OBJETIVOS

Como se ha ido exponiendo a lo largo del desarrollo del estado del arte del efecto de las adiciones minerales al mezclarse con el OPC, existe una conexión entre la composición del OPC empleado y las propiedades y características de las mezclas resultantes. Hay que tener también en cuenta que la composición del OPC no es el único parámetro que puede variar entre unos estudios y otros, sino que también varían otros parámetros como el tamaño de partícula del OPC y de las adiciones minerales, la categoría resistente del OPC, los porcentajes de sustitución del OPC, la composición química de las adiciones minerales o las condiciones de curado, entre otras.

Estos aspectos han motivado la realización en la presente tesis doctoral de un estudio detallado y comparativo entre la sinergia de mezclas binarias y especialmente, de mezclas ternarias con las mismas formulaciones, pero fabricadas con OPC distintos, aunque de tamaño de partícula muy similar e igual categoría resistente, con el objetivo de analizar si realmente la composición del OPC, en concreto, el contenido en álcalis y en C_3A , tienen una influencia significativa en su sinergia con las adiciones minerales. El fin último de este estudio es optimizar las propiedades y prestaciones de mezclas ternarias a lo largo de todo el período de hidratación, buscando la combinación más idónea de adiciones minerales con efectos complementarios.

Para lograr el objetivo global de análisis de las sinergias entre los distintos componentes de las mezclas ternarias en función de la composición del OPC empleado y de las dos adiciones minerales empleadas en cada caso, el estudio recoge el efecto sobre el estado fresco, sobre la evolución de la fase acuosa y de las fases sólidas, y sobre las propiedades mecánicas de los materiales resultantes. La respuesta al objetivo global del estudio de la sinergia entre el OPC y las adiciones, haciendo especial hincapié en la influencia de la composición del OPC, se ha llevado a cabo mediante objetivos más específicos:

- Estudio y comparación del efecto sinérgico de dos adiciones minerales (ESC + FC, ESC + CV y CV + FC) y el OPC en las propiedades en estado fresco y en las primeras horas de hidratación de mezclas ternarias con dos tipos de OPC: uno con bajo contenido en álcalis y C_3A (OPC-B) y otro con un mayor contenido en ambos (OPC-A).

- Estudio y comparación del efecto sinérgico de dos adiciones minerales y el OPC en la fase acuosa y en las fases sólidas de las mezclas ternarias formuladas con los dos tipos de OPC, tanto a edades iniciales como avanzadas de hidratación.
- Estudio y comparación del efecto sinérgico de dos adiciones minerales y el OPC en las propiedades físico-mecánicas de las mezclas ternarias formuladas con los dos tipos de OPC en mortero y hormigón, tanto a edades iniciales (en el caso de los morteros) como a avanzadas de hidratación (en ambos casos). En el caso de los morteros, se incluye un estudio de la influencia de la pureza del FC en las propiedades físico-mecánicas en una mezcla ternaria formada por OPC-B, ESC y un filler calizo de menor (FC) o mayor pureza (FC*). En el caso del hormigón, solo se han analizado una mezcla con OPC-B + ESC + FC, y REF-B como referencia.
- Estudio y comparación del efecto sinérgico de dos adiciones minerales y el OPC mediante modelización termodinámica de las mezclas ternarias formuladas con los dos tipos de OPC. También se ha pretendido optimizar el contenido en ESC en mezclas ternarias con FC o CV, analizando el efecto en la hidratación de la variación en la sustitución de OPC por ESC.
- Estudio del efecto sinérgico de dos adiciones minerales (ESC + FC) y el OPC-B en las propiedades durables (absorción capilar, resistencia a la carbonatación y resistencia a la penetración de cloruros) de una mezcla ternaria en hormigón con el fin de analizar las ventajas y limitaciones que causa la inclusión de las adiciones minerales al OPC en el producto final.

Salvo en el caso de las propiedades físico-mecánicas y durables en hormigones, en el resto de estudios se incluye un análisis del efecto de la inclusión de la segunda adición mineral por comparación con mezcla binaria.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describirán los materiales usados, las probetas fabricadas y los ensayos llevados a cabo para alcanzar los objetivos planteados para el estudio de la sinergia entre las adiciones minerales y el tipo de OPC, a fin de lograr identificar los parámetros críticos asociados a mezclas energéticamente sostenibles y de prestaciones optimizadas, analizadas desde la perspectiva química, físico-mecánica, y durable.

En primer lugar, se seleccionaron los OPC y las adiciones minerales a emplear en la elaboración de las mezclas. En todos los casos, se eligieron productos comercializados y fácilmente adquiribles. Con los materiales elegidos, se diseñaron pastas, morteros y hormigones con y sin adiciones minerales para conocer el efecto sinérgico de éstas y el OPC sobre el desarrollo de sus propiedades. El estudio de las mezclas ternarias se contrastó con muestras de OPC sin adiciones minerales y con mezclas binarias (de OPC más una sola adición), empleadas como referencias, con el fin de identificar mejor las sinergias en las mezclas ternarias.

En pastas con las mezclas seleccionadas se estudió experimentalmente la evolución de la hidratación en diferentes etapas: 1) desde el estado inicial fluido, 2) a edades tempranas de hidratación y 3) a edades avanzadas de hidratación (hasta 2 años). A nivel teórico se ha abordado una modelización termodinámica de la hidratación en las mezclas ternarias en estudio.

En mortero y hormigón, se evaluaron las propiedades físico-mecánicas. Adicionalmente, en hormigón también se analizaron sus prestaciones durables frente a la penetración de agresivos.

A continuación, se detallan los materiales empleados y los ensayos realizados con cada uno de los tipos de materiales preparados con las mezclas: pastas, morteros y hormigones.

3.1. Materiales.

3.1.1 Cementos y adiciones minerales.

Características de los componentes.

Se emplearon dos cementos Portland de la misma clase resistente (42.5 R), con similar distribución de tamaño de partícula, pero de distinta composición química y mineralógica, para estudiar su importancia, en especial, la del contenido en álcalis y en C_3A , en la sinergia con las adiciones, y por tanto, en las características de la mezcla ternaria resultante. Ambos OPC fueron suministrados por Cementos Portland Valderrivas:

1. Cemento Portland tipo CEM I 42.5 R-SR según la norma UNE-EN 197-1, con un contenido bajo en álcalis ($<0,6\%$ de Na_2O_{eq}) y en C_3A ($<5\%$). Este OPC será identificado en el documento como OPC-B por su bajo contenido en ambos.
2. Cemento Portland tipo CEM I 42.5 R según la norma UNE-EN 197-1, con un contenido en álcalis mayor del $0,6\%$ de Na_2O_{eq} y en C_3A mayor del 5% . Este OPC será identificado en el documento como OPC-A.

Como adiciones minerales se emplearon:

1. Escoria granulada de alto horno (ESC), facilitada por Cementos Tudela Veguín.
2. Cenizas volantes (CV) clase F según ASTM C 618, suministrada por Cementos Portland Valderrivas.
3. Filler calizo (FC) de baja pureza, facilitado por Canteras el Cerro (Castejón).
4. Filler calizo (FC*) de elevada pureza, suministrado por Ohmia.

Composición química de los cementos y adiciones minerales empleadas.

La composición química de los materiales de partida se analizó mediante un Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda, S8 Tiger de Bruker. La pérdida al fuego fue medida acorde con la norma UNE 8015 y el contenido en CaO libre según la norma UNE 80243. La Tabla 9 recoge los resultados de composición química obtenidos.

Tabla 9. Composición química de los OPC y de las adiciones minerales empleadas.

	Contenido (%)										
	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	CaO _{libre}	PF
OPC-B	0,18	0,34	0,40	60,30	17,40	4,68	5,08	1,78	3,17	1,85	4,19
OPC-A	0,08	0,92	0,69	63,26	19,60	5,49	2,40	0,78	3,20	0,60	2,54
ESC	0,42	0,49	0,74	45,50	36,57	10,39	0,29	7,46	0,05	NA	NA
CV	0,77	4,51	3,74	3,64	51,97	24,94	6,29	1,65	0,15	NA	NA
FC	0,55	2,65	2,30	26,09	21,39	7,75	2,57	5,80	0,05	NA	30,07
FC*	-	-	-	57,66	0,15	0,06	0,04	0,14	0,02	NA	42,80

PF = Pérdida al Fuego, NA = No Analizado.

- El OPC-B está constituido básicamente por óxidos de calcio y silicio (CaO y SiO₂), mientras que presenta un contenido en álcalis bajo (0,4% Na₂O_{eq}), característico de los cementos sulforresistentes.
- El OPC-A también está constituido básicamente por óxidos de calcio y de silicio, en cantidades ligeramente superiores al OPC-B. Además, su contenido en álcalis es superior al del OPC-B (0,7% Na₂O_{eq}).
- La ESC también está constituida mayoritariamente por óxidos de calcio y de silicio, aunque en este caso la relación entre ambos (CaO/SiO₂ o C/S) es mucho más baja, y su contenido en álcalis es ligeramente superior al del OPC-A (0,74% de Na₂O_{eq}).
- Las CV están constituidas principalmente por óxidos de silicio y de aluminio, y presentan el mayor contenido en álcalis de los materiales empleados (3,74% de Na₂O_{eq}).
- En cuanto al FC (de color negro debido a la naturaleza geológica de la roca de la que procede), su contenido en CaO es relativamente bajo (26%), y por tanto su pureza es baja, y presenta importantes cantidades de óxidos de silicio y niveles detectables de álcalis, que son incluso superiores a los de los OPC empleados (2,30% de Na₂O_{eq}).
- Y en cuanto al FC* (de color blanco), su contenido en CaO es más alto (56%) por lo que su pureza es mucho mayor que la del FC y su cantidad de álcalis está por debajo del nivel de detección.

Composición mineralógica de los cementos y adiciones empleados.

El contenido en fases minerales (C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF) de los dos OPC se estimó teóricamente a partir de las fórmulas mostradas en la Ecuación 1 y descritas por *Bogue* [117]:

$$C_3S = 4,07 * CaO - 7,6 * SiO_2 - 6,72 * Al_2O_3 - 1,43 * Fe_2O_3$$

$$C_2S = 2,87 * SiO_2 - 0,754 * C_3S$$

$$C_3A = 2,65 * Al_2O_3 - 1,69 * Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,04 * Fe_2O_3 \quad [Ec. 1]$$

Aplicando estas ecuaciones y corrigiéndolas con un balance de masas por la presencia de carbonato cálcico (determinado a partir de termogravimetría (TG) como se describirá más adelante), la composición mineralógica estimada para OPC-B es: 50% C_3S , 12% C_2S , 4% C_3A y 15% C_4AF . El bajo contenido en C_3A del OPC-B lleva a clasificar a este cemento como sulforresistente. En el caso del OPC-A, la composición mineralógica estimada es: 53% C_3S , 16% C_2S , 10% C_3A y 7% C_4AF .

La determinación de la presencia de las distintas fases cristalinas en los dos tipos de OPC y en las distintas adiciones minerales (ESC, CV, FC y FC*) se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo D8 Advance de Bruker. En las Figuras 10 (ambos OPC) y 11 (adiciones minerales) se presentan los difractogramas obtenidos en estos materiales.

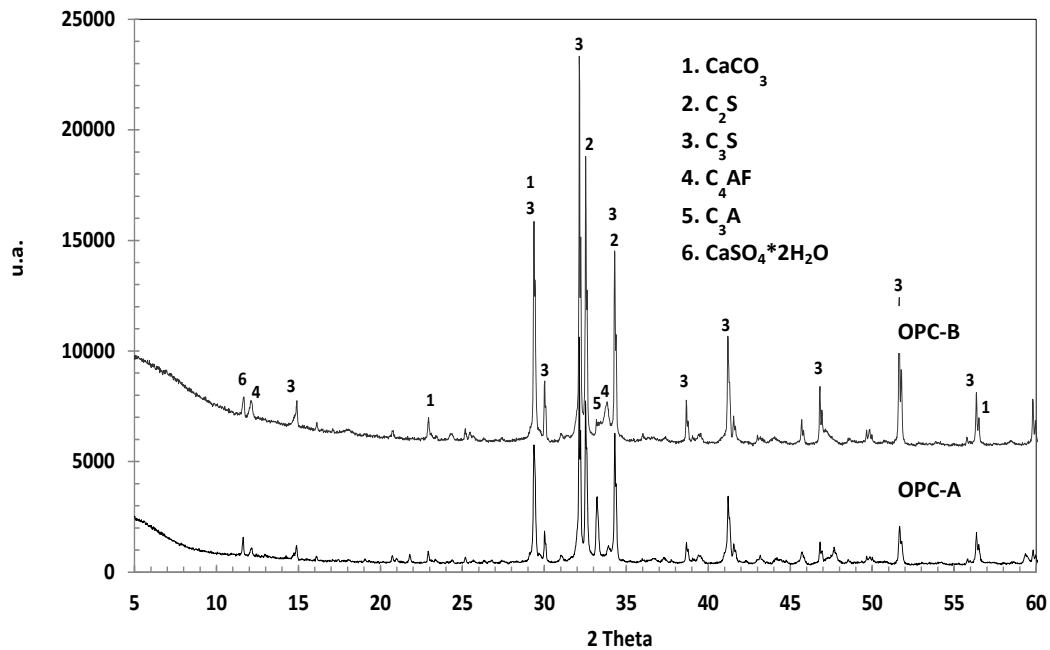


Figura 10. Difractograma de ambos OPC.

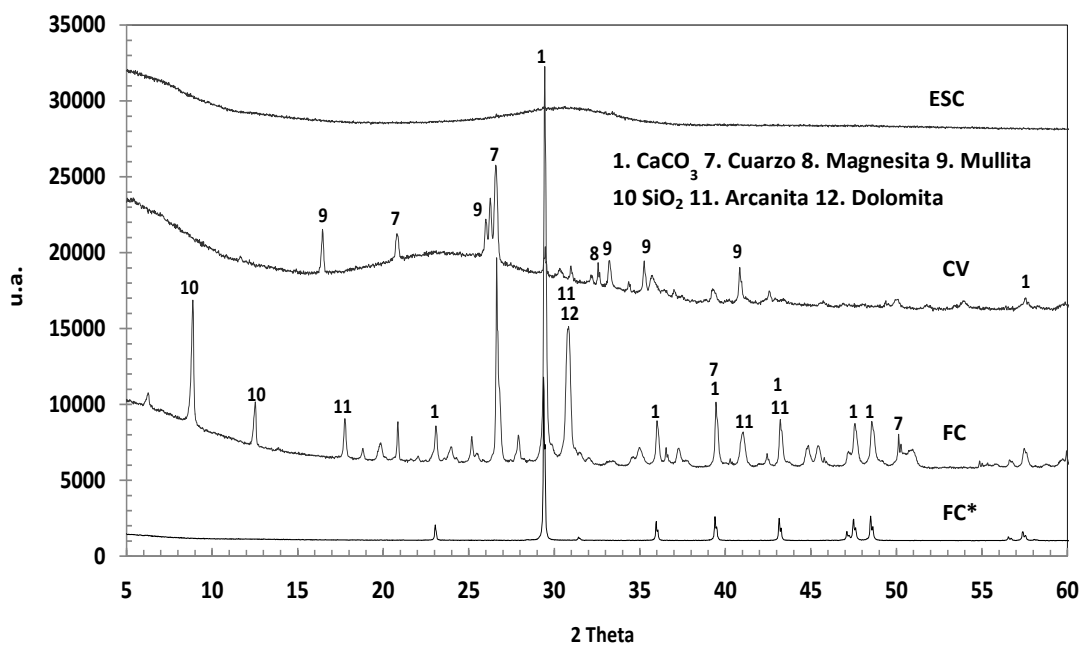


Figura 11. Difractograma de las adiciones minerales.

Los dos OPC presentan como componentes mayoritarios C_3S , C_2S y calcita ($CaCO_3$), además de otros componentes como C_3A , C_4AF y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), comúnmente adicionado al cemento como regulador de fraguado. Aunque las principales fases cristalinas sean las mismas en ambos OPC, se observan importantes diferencias entre ellos, como la menor intensidad del pico asociado al C_3A en el OPC-B, lo que corrobora los cálculos de composición mineralógica comentados con anterioridad.

En cuanto al difractograma de la ESC, muestra una presencia masiva de fases amorfas, distinguiéndose sólo algún pico de calcita. Por su parte, el difractograma de las CV muestra más estructuras cristalinas que en el caso de la ESC. Entre las fases detectadas destacan calcita, cuarzo, magnesita (MgCO_3) y mullita ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ con $x \approx 0.4$). En cuanto a los fíller calizos, las principales fases cristalinas detectadas en el difractograma del FC, de menor pureza, corresponden sobre todo a calcita, y en menor medida, a poliformos de SiO_2 como el cuarzo, arcanita (K_2SO_4) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). En el FC*, el difractograma muestra que la única fase cristalina del material es la calcita, y por tanto, confirma su elevada pureza.

A la vista de los difractogramas de las adiciones minerales, la ESC es la adición con la estructura más amorfa de las empleadas, lo que podrá contribuir a una mayor reactividad a edades más tempranas frente al resto de adiciones más cristalinas, seguido de las CV que tendrían una situación intermedia, mientras que los filler calizos son básicamente cristalinos (aunque más el FC*).

El contenido de las distintas fases que sufren transformación con la temperatura tanto en los OPC como en las adiciones minerales se cuantificó a través de análisis termogravimétricos (TG) realizados en los materiales de partida. Las Figuras 12-15 muestran los resultados obtenidos de termogravimetría y sus correspondientes derivadas (dTG) para cada uno de los materiales.

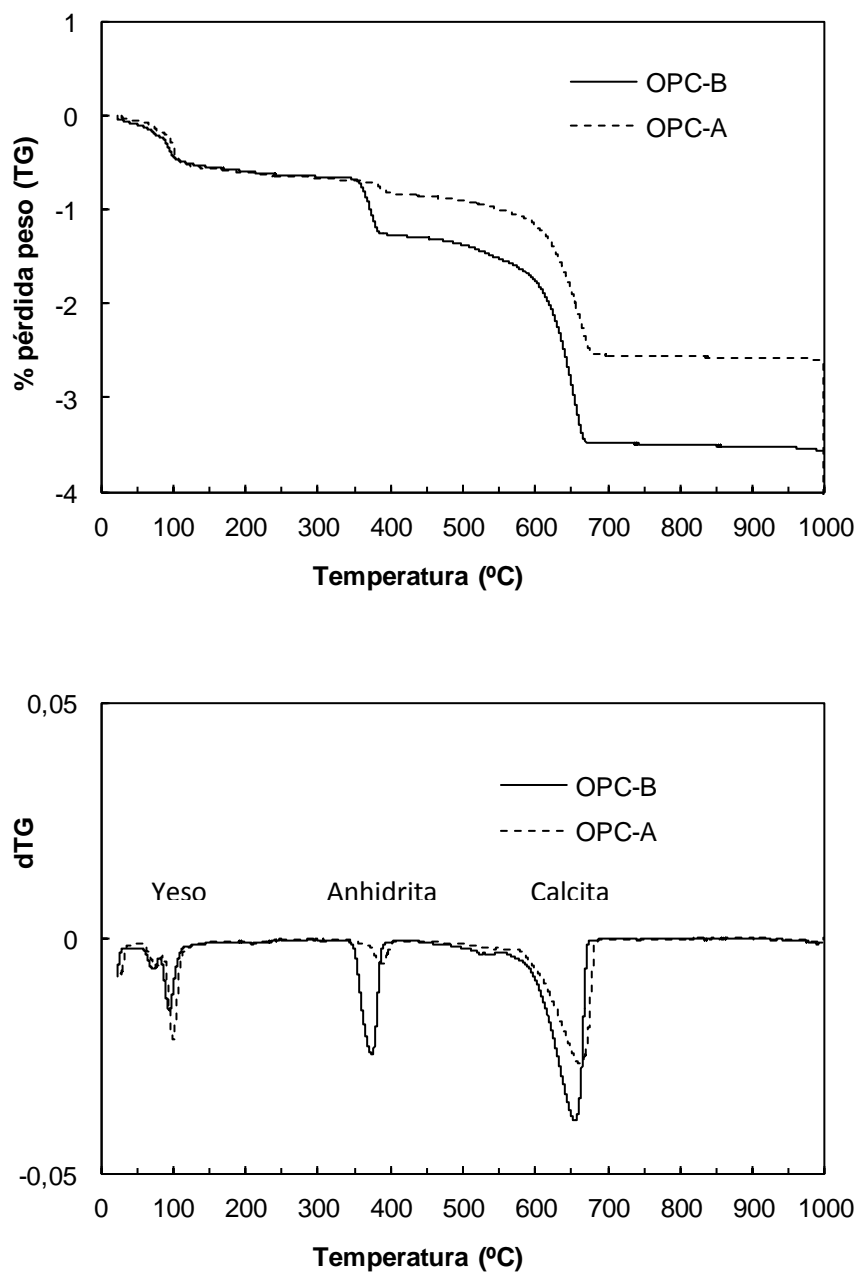


Figura 12. TG (arriba)/dTG (abajo) de los dos OPC.

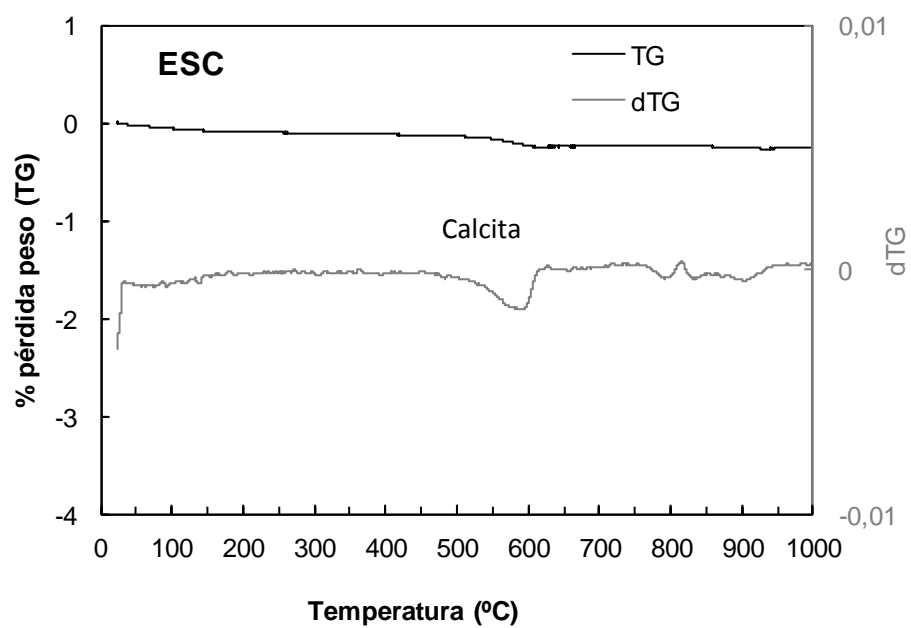


Figura 13. TG/dTG de la ESC.

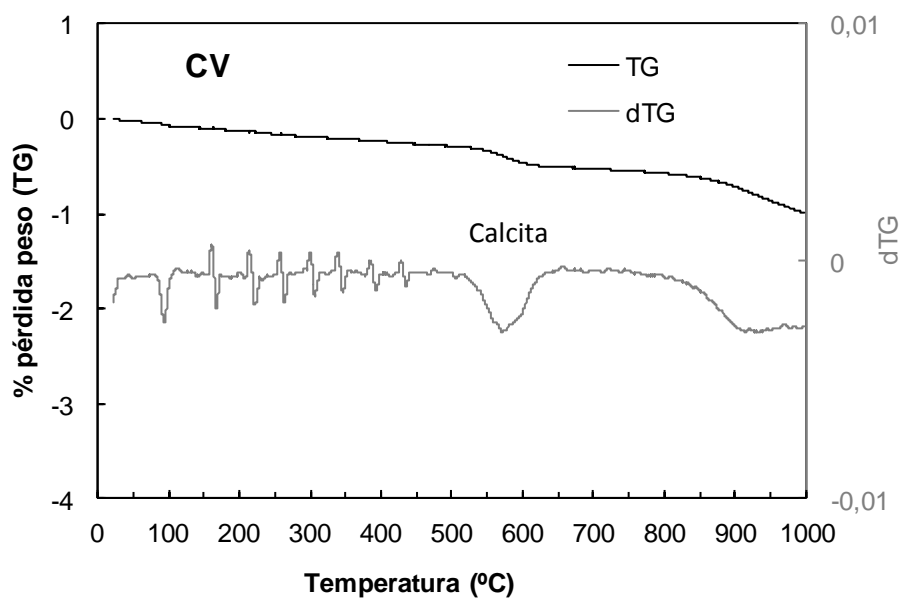


Figura 14. TG/dTG de las CV.

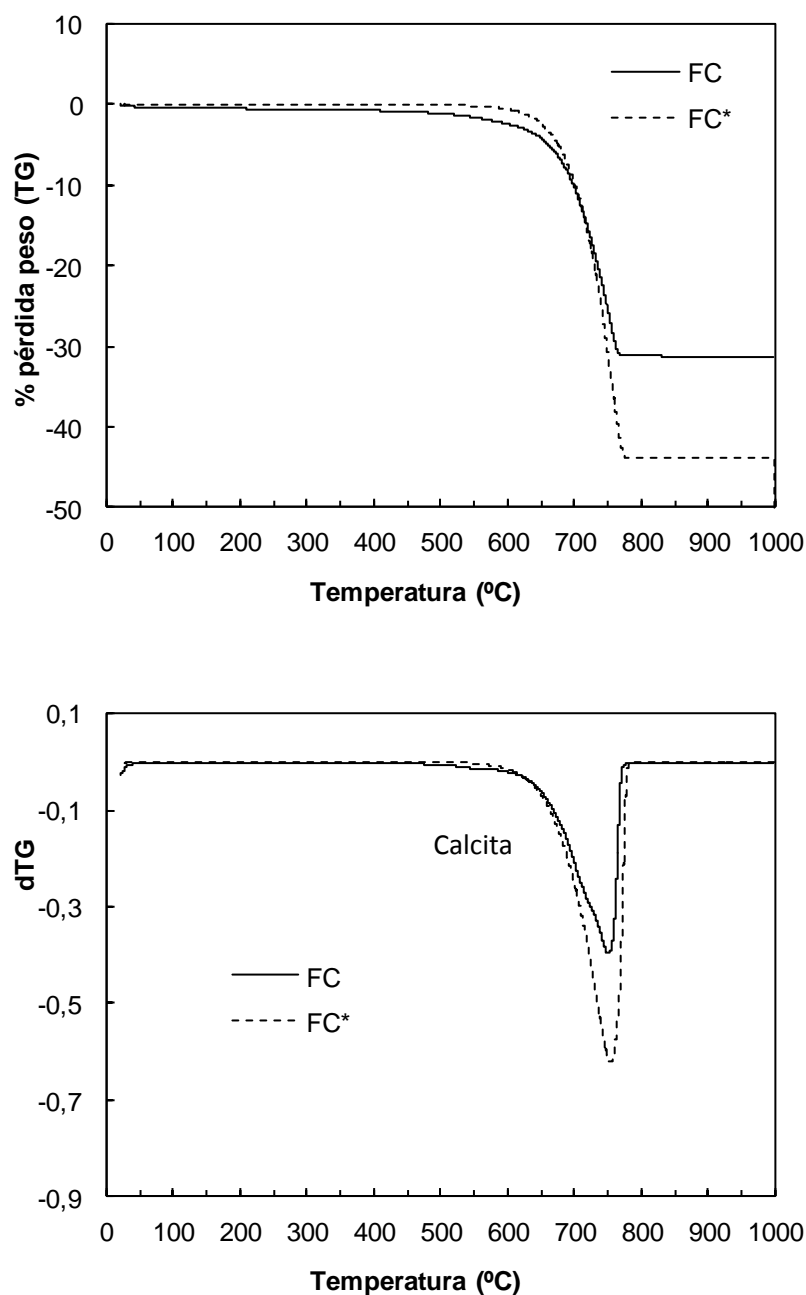


Figura 15. TG (arriba)/dTG (abajo) de FC y FC*.

En el caso de ambos OPC, aparecen tres regiones fundamentales de pérdida de masa en los TG y sus correspondientes picos en el dTG. La primera asociada a la descomposición del yeso a 90°C [118], la segunda a la de la anhidrita [119] y la tercera, más significativa, asociada a la descomposición del carbonato cálcico (calcita) a 600-750°C. La cantidad de yeso presente calculado a partir de estos resultados fue del 3% para el OPC-B y del 2% para el OPC-A, mientras que la de carbonato cálcico fue del 4% y del 3%, respectivamente. La norma UNE-EN 197-1:2011 [24] permite la

presencia de carbonato cálcico en los distintos OPC comerciales en hasta un 5% en masa como componente minoritario de la mezcla.

Por su parte, la ESC y las CV presentan una alta estabilidad térmica con una pérdida de masa inferior al 1% tras el calentamiento hasta 1000°C, que se debe fundamentalmente al pequeño contenido en CaCO_3 que poseen. En el caso de las CV, el agua combinada presente en cal hidratada o en minerales arcillosos y la oxidación de compuestos de S y algunos minerales de Fe, pueden provocar también pequeñas irregularidades en la estabilidad térmica [120]. En los dos tipos de filler calizo, la pérdida de masa tiene lugar únicamente en la transformación a 600-750°C asociada a la descomposición de la calcita. El contenido de calcita de ambos productos comerciales varía considerablemente, siendo del 61% para el FC y del 97% para el FC*.

Ensayos de solubilidad de los componentes anhidros.

La caracterización de los materiales de partida también abordó un estudio de la solubilidad en agua de los componentes anhidros, con el objetivo de conocer la capacidad de solubilización de los iones de su composición, especialmente, la de los álcalis. El ensayo de solubilidad realizado consistió en mezclar cada componente por separado con agua desionizada en una relación líquido/sólido = 1 [121-123]. La mezcla resultante se agitó durante 30 minutos, se filtró y finalmente se midió el pH y se analizó el contenido en iones de los lixiviados del filtrado mediante un espectrómetro de masas de plasma ICP 725-ES Optical Emission Spectroscopy (Varian). Relacionando la cantidad de cada elemento lixiviado, con la cantidad de óxido del material de partida, se obtuvo el porcentaje solubilizado de cada uno. Los porcentajes de solubilidad obtenidos en OPC-B, OPC-A, ESC, CV y FC, que son los materiales que más se han utilizado en el diseño de las mezclas, se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10. Cantidad (en %) de elemento solubilizado y pH obtenidos en los ensayos de solubilidad.

	Solubilidad del elemento respecto al contenido inicial (%)								
	Na	K	Al	Ca	Fe	Si	Mg	S	pH
OPC-B	17,7	45,0	0,003	0,19	0,001	0,002	0,004	5,4	12,5
OPC-A	51,0	49,5	0,002	0,05	0,002	0,002	0,003	9,5	12,8
ESC	2,8	0,2	0,003	0,02	-	0,018	0,013	22,7	8,9
CV	0,7	0,2	0,003	1,77	0,004	0,006	0,022	59,6	9,2
FC	2,2	0,2	0,002	0,06	0,001	0,006	0,169	91,2	9,1

Bajo estas condiciones de ensayo, la solubilidad, al menos inicialmente, de los álcalis de los dos OPC es muy superior a la de los álcalis de las adiciones, lo que le confiere también un pH mucho mayor al filtrado. En cuanto al resto de elementos, las solubilidades son bastante bajas, salvo en el caso del azufre, especialmente en las adiciones, aunque éste se encuentra en cantidades muy bajas en sus composiciones (Tabla 9).

Reactividad puzolánica de las adiciones minerales.

En el caso de la ESC y de las CV, se realizó también un ensayo de puzolanidad de la adición para evaluar su reactividad en función del tiempo, con el fin de introducir ese parámetro en el desarrollo de los modelos termodinámicos de las mezclas, que se describirá en el punto 3.2.5. Estos ensayos se realizaron según el siguiente proceso: se mezcló 1 gramo de la adición con 0,25 gramos de carbonato cálcico y con 1 gramo de portlandita, sometiendo dicha mezcla a una disolución 0,1M de KOH para simular un pH de 13 aproximadamente. A distintas edades (1, 2, 7, 28 y 90 días), las muestras se filtraron y secaron para detener la hidratación, sumergiendo las muestras en isopropanol durante 15 minutos, filtrando con un embudo Buchner y aplicando diétiléter para eliminar el isopropanol sobrante. Una vez secas tras su almacenamiento en un desecador, fueron caracterizadas mediante termogravimetría (TG) para determinar su contenido en distintas fases según la edad de hidratación.

La estimación teórica de la reactividad de las adiciones se obtuvo introduciendo la composición de los materiales de partida de la mezcla en un programa de modelado geoquímico, GEMS [124, 125], que se describirá más detenidamente en el punto 3.2.5

de modelización termodinámica, obteniendo el contenido de fases como portlandita, calcita, gel C-S-H o agua combinada correspondientes a los distintos porcentajes de reactividad de la adición, para poder asociar la cantidad de cada fase medida por termogravimetría a un determinado porcentaje de reactividad de la adición en la mezcla con el carbonato cálcico y la portlandita. Una vez asociada cada edad de hidratación con el correspondiente porcentaje de reactividad de la ESC o de las CV, esa información se usó en las modelizaciones termodinámicas en aquellas mezclas con ESC y/o CV en su composición.

Los ensayos termogravimétricos se llevaron a cabo en las instalaciones del EMPA-Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology de Suiza en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e con un incremento de temperatura de 20°C/min entre 30° y 980° de temperatura. Los resultados de reactividad se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Ensayo de puzolanicidad para evaluar la reactividad de la ESC y las CV a 1, 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

Tiempo (Días)	% Reactividad	
	ESC	CV
1	3	2
2	8	2
7	20	7
28	29	8
90	66	29

Tamaño de partícula de los cementos y adiciones.

La distribución del tamaño de partícula de los materiales empleados se determinó con un espectrofotómetro de difracción por rayos láser Sympatec Helos 12 KA con las muestras en suspensión en isopropílico. En la Tabla 12 se presentan los porcentajes de partículas con un diámetro inferior al indicado en cada caso, así como el tamaño medio de partícula, mientras que en la Figura 16 aparece la curva granulométrica acumulada de todos los materiales empleados.

Tabla 12. Granulometría de los materiales empleados.

% <		10	50	90	Tamaño medio (μm)
Diámetro de partícula (μm)	OPC-B	1,90	14,40	44,46	19,23
	OPC-A	1,80	13,39	41,26	17,83
	ESC	1,61	11,92	38,87	16,44
	CV	3,77	19,96	99,28	37,58
	FC	1,17	5,56	23,00	9,47
	FC*	1,25	7,12	20,29	9,43

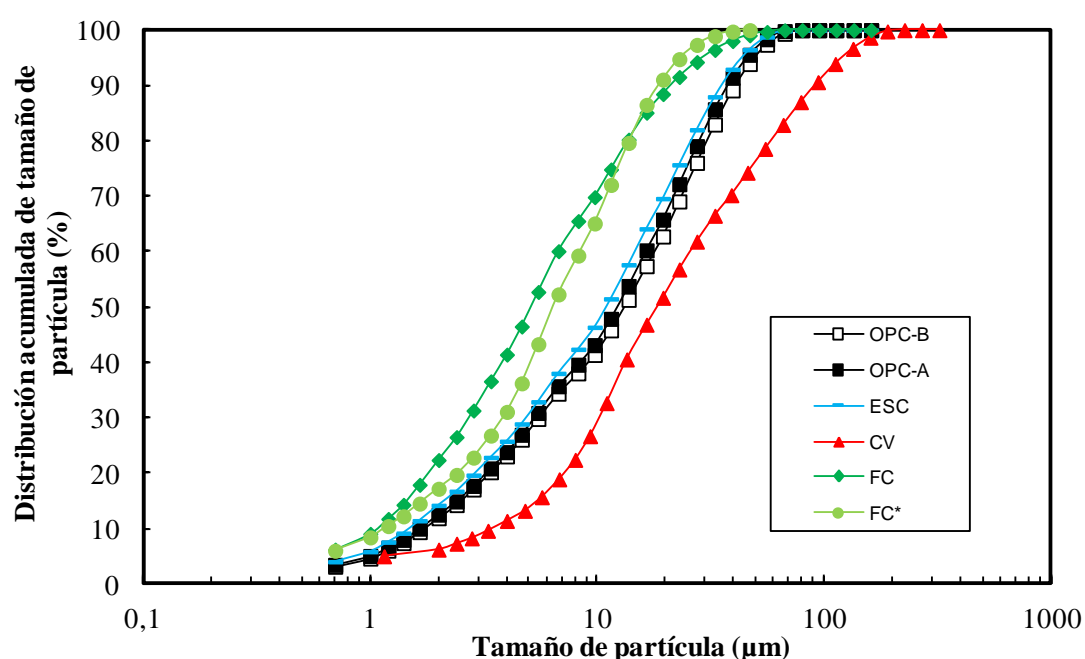


Figura 16. Curva granulométrica acumulada de los cementos y adiciones minerales.

Se detecta que los dos OPC empleados presentan una distribución del tamaño de partícula muy similar, y por tanto también lo es el tamaño medio de partícula (19,2 μm OPC-B y 17,8 μm OPC-A). La ESC presenta una distribución del tamaño de partícula muy similar a los dos OPC, con un tamaño medio de partícula ligeramente inferior a ellos (16,4 μm). Las CV presentan un tamaño de partícula superior (37,6 μm), duplicando los tamaños de los OPC y de la ESC. Por último, los dos filler calizos son los que menor tamaño de partícula presentan, siendo muy similares entre ellos (9,4 y 9,5 μm).

Las similitudes entre la distribución del tamaño de partículas de los OPC por un lado, y de los filler calizo por otro, permite reducir el efecto del tamaño de partícula en la

sinergia entre las adiciones y el OPC, y por tanto, en su efecto en el proceso de hidratación de las mezclas realizadas con ellos [85]. De este modo, las diferencias detectadas entre el empleo de uno u otro OPC (o uno u otro FC), podrán atribuirse a diferencias en sus composiciones químicas y/o mineralógicas.

3.1.2 Áridos.

Los estudios de resistencias mecánicas y porosimetría se llevaron a cabo en morteros, compuestos por la mezcla del OPC más las adiciones minerales, agua y árido fino, concretamente, arena silíceo calibrada y con la distribución de tamaño que especifica la norma UNE-EN 196-1 (tamaño máximo de 2 mm). Adicionalmente, en la elaboración de hormigones, para estudios físico-mecánicos y de durabilidad, se empleó como árido fino arena silíceo 0-6 mm y como árido grueso grava silíceo de machaqueo con tamaño 6-12 mm.

3.1.3 Formulación de probetas.

Con los OPC y adiciones minerales caracterizados, se elaboraron pastas, morteros y hormigones con las formulaciones y denominaciones que aparecen en la Tabla 13. El criterio de nomenclatura utilizado en las mezclas fue el siguiente: E de escoria, C de ceniza volante, F de filler calizo de menor pureza, F* de filler calizo de alta pureza y Q de cuarzo (usado como material inerte en los análisis calorimétricos para fines comparativos) y la cantidad (en %) de cada adición, y con una última letra referente a la serie a la que pertenecen, es decir, al OPC con el que se realizó la mezcla, B o A. En el caso de las mezclas sin adiciones minerales, se denominaron “REF” al ser utilizadas como referencia.

Tabla 13. Composición y nomenclatura de las formulaciones diseñadas.

SERIE A. Contenido de cada componente (%)							
Tipo de formulación	Nombre	OPC-B	ESC	CV	FC	FC*	Q
Referencia	REF-B	100					
Mezclas Binarias	6F-B	94			6		
	36E-B	64	36				
	36Q-B	64					36
Mezclas Ternarias	30E6F-B	64	30		6		
	30E6F*-B	64	30			6	
	40E18F-B	42	40		18		
	50E30F-B	20	50		30		
	44E6F-B	50	44		4		
	10E26C-B	64	10	26			
	26E10C-B	64	26	10			
	26C10F-B	64		26	10		
	10C26F-B	64		10	26		
SERIE B. Contenido de cada componente (%)							
Tipo de formulación	Nombre	OPC-A	ESC	CV	FC	FC*	Q
Referencia	REF-A	100					
Mezclas Binarias	6F-A	94			6		
	36E-A	64	36				
	36Q-A	64					36
Mezclas Ternarias	30E6F-A	64	30		6		
	26E10C-A	64	26	10			

A continuación se describirá brevemente la formulación y fabricación de probetas de pastas, morteros y hormigones.

3.1.4 Formulación y fabricación de pastas de cemento.

En el caso de las pastas, éstas se elaboraron con una relación agua / OPC + adiciones minerales = 0,5 para garantizar la hidratación, empleando agua destilada y decarbonatada, la cual se conseguía calentando agua destilada 15 minutos a partir de comenzar a hervir, aunque antes de utilizarse, se dejaba enfriar.

Las pastas de las mezclas una vez amasadas se curaron en cámara húmeda a 98% de HR y $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ hasta la edad de ensayo en cada caso. A las 24 horas, cuando ya habían fraguado, se sacaron de sus moldes y se dejaron dentro de la cámara, salvo en el caso de

los ensayos calorimétricos y de los tiempos de fraguado, en los que las pastas se ensayaron desde el inicio del mezclado de los componentes.

Además de las mezclas ternarias y de las referencias sin adiciones, en el caso de la serie B (y en el caso de la serie A para estudios de calorimetría y en la modelización termodinámica) se realizaron algunos estudios en mezclas binarias (con solo OPC más ESC, FC o Q) para poder comparar el efecto de las adiciones según se emplearan de forma aislada o en combinación con otra adición. En la Figura 17, se muestra el aspecto de algunas de las pastas de material base cemento fabricadas.



Figura 17. Probetas de pastas de cemento en la cámara de curado.

3.1.5 Formulación y fabricación de morteros.

Se elaboraron dos series de probetas de mortero variando el tipo de OPC, tal y como se indicaba en la Tabla 13. Todos los morteros se elaboraron con una relación agua / OPC + adiciones minerales = 0,5 y una relación OPC + adiciones minerales:arena de 1:3. Se fabricaron probetas prismáticas de 4 cm x 4 cm x 16 cm. tal y como se puede apreciar en la Figura 18, siguiendo la norma UNE-EN 196-1 para analizar sus resistencias mecánicas y su porosimetría. Se empleó agua destilada para la elaboración de las mezclas. En todos los casos, las probetas de mortero se desmoldaron y curaron (1, 7, 28 y 90 días) siguiendo las mismas condiciones descritas para las pastas.

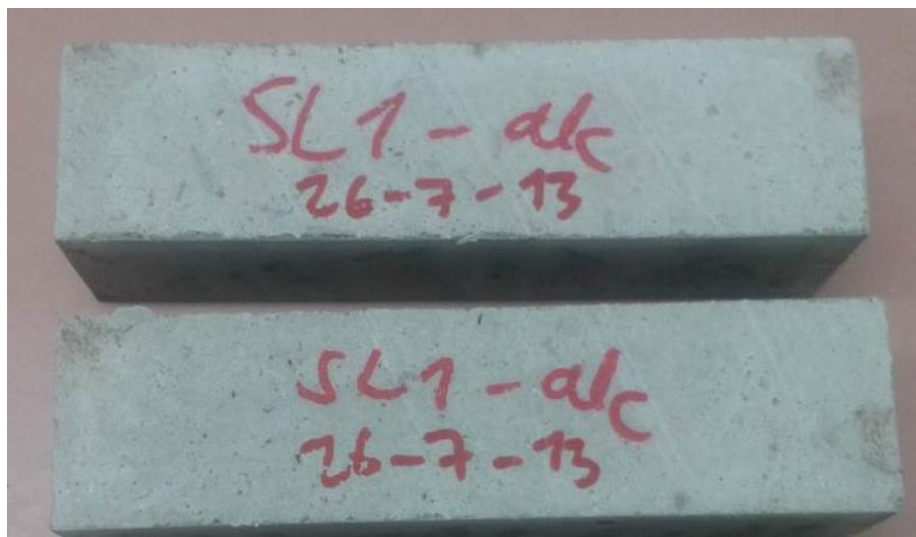


Figura 18. Probetas de mortero fabricadas según norma UNE-EN 196-1.

Además de las mezclas, en cada una de las series se elaboraron morteros con un 100% de OPC como referencias (REF-B en el caso de OPC-B, y REF-A en el caso de OPC-A), con la misma relación agua / OPC + adiciones minerales y OPC + adiciones minerales:arena que en las mezclas ternarias. En el caso de la serie B, también se elaboraron dos mezclas binarias (formadas por OPC-B más ESC o FC) con las mismas relaciones, también con fines comparativos.

3.1.6 Formulación y fabricación de hormigones.

Por sus buenas prestaciones, se amasaron hormigones con la formulación 30E6F-B para estudios mecánicos, de porosimetría y de durabilidad, comparándolos con lo de REF-B. En la Tabla 14 se detalla la composición nominal de las mezclas de hormigón consideradas.

Tabla 14. Composición nominal de las mezclas de hormigón.

	REF-B	30E6F-B
agua/OPC+adiciones minerales	0,61	0,59
Agua (Kg/m³)	237,3	228,4
OPC-B (Kg/m³)	385	246,6
ESC (Kg/m³)	-	115,6
FC (Kg/m³)	-	23,1
Gravilla 6-12mm (Kg/m³)	842	843
Arena 0-6mm (Kg/m³)	802	803

Las composiciones empleadas atendían a la consecución de una consistencia similar durante el estado fresco. Ambos hormigones se caracterizaron durante ese estado y presentaban un peso similar por unidad volumétrica (PUV): 2,12 g/cm³ para el referencia, y 2,13 g/cm³ para la mezcla ternaria; una consistencia blanda según la clasificación EHE [99]: 6,5 cm para REF-B y 7,0 cm para 30E6F-B; y un contenido en aire superior en REF-B (3,0% frente a un 2,1% en 30E6F-B).

En todos los casos, los hormigones fueron desmoldados y curados (tras 28 y 90 días) siguiendo las mismas condiciones descritas para las pastas. Las dimensiones y geometrías de las probetas de hormigón fabricadas fueron:

1. Cilíndricas de 30 cm x 15 cm: para evaluar las resistencias a compresión.
2. Cilíndricas de 7.5 cm x 15 cm: para medir la resistencia a la carbonatación, la resistencia a la penetración de cloruros por el método acelerado de multirrégimen, la absorción capilar y la porosimetría.
3. Prismáticas de 10 cm x 10 cm x 10 cm: para analizar la resistencia a la penetración de cloruros por el método natural de *ponding*.

3.2. Metodología de ensayos.

En la Tabla 15 se detallan los estudios realizados en cada una de las formulaciones de la Tabla 13, siendo: P = pasta, M = mortero, H = hormigón, F = fraguado, C =

calorimetría, FA = fase acuosa, FS = fases sólidas, F-M = propiedades físico-mecánicas y D = propiedades durables.

Tabla 15. Tipos de probetas fabricadas de cada formulación y aspectos estudiados en cada una.

Nombre	Probetas	F	C	FA	FS	F-M	D
REF-B	P, M, H	x	x	x	x	x	x
6F-B	P, M		x	x		x	
36E-B	P, M	x	x	x	x	x	
36Q-B	P		x				
30E6F-B	P, M, H	x	x	x	x	x	x
30E6F*-B	M					x	
40E18F-B	M					x	
50E30F-B	M					x	
44E6F-B	P, M		x			x	
10E26C-B	P, M		x	x	x	x	
26E10C-B	P, M	x	x	x	x	x	
26C10F-B	P, M		x	x	x	x	
10C26F-B	M					x	
REF-A	P, M	x	x	x	x	x	
6F-A	P		x				
36E-A	P		x				
36Q-A	P		x				
30E6F-A	P, M	x	x	x	x	x	
26E10C-A	P, M	x	x	x	x	x	

Además, para algunas de las formulaciones también se ha realizado la modelización termodinámica de su hidratación en pastas.

A continuación se detallan cada uno de los ensayos realizados.

3.2.1 Tiempos de fraguado de las pastas.

En las pastas se midieron los tiempos de inicio y final de fraguado, con el fin de evaluar si las adiciones acortan o retrasan estos tiempos. Para ello se empleó una aguja de Vicat y se siguió la norma UNE-EN 196-3. Los tiempos de inicio y final de fraguado se

midieron en mezclas ternarias y referencias de ambas series, además de en una mezcla binaria con ESC con el OPC-B. En todos los casos, los ensayos se realizaron a una temperatura normal de laboratorio de 25°C. Estas temperaturas constantes se consiguieron introduciendo las muestras en un baño termostático durante todo el ensayo.

3.2.2 Calorimetría de las pastas.

Se realizaron análisis calorimétricos de las pastas para estudiar la influencia de las adiciones minerales durante las primeras horas de hidratación de las mezclas ternarias. También se midieron mezclas binarias y referencias sin adiciones. Para los ensayos se utilizó un calorímetro Thermometric TAM AIR a una temperatura de 20°C. Las pastas ensayadas se elaboraron con 6 gramos de mezcla de OPC + adiciones minerales y 3 gramos de agua. Los estudios calorimétricos tuvieron una duración de 7 días. Las pastas se introdujeron en el calorímetro inmediatamente después de mezclar el OPC y las adiciones minerales con el agua y agitar durante 60 segundos.

3.2.3 Caracterización de la composición de la fase acuosa de las pastas.

La fase acuosa de los poros de las pastas de cemento fue extraída a través de la técnica de *Pore Fluid Expression* [126, 127]. Para estudiar la evolución de los componentes iónicos de la fase acuosa con el proceso de hidratación se realizaron extracciones a seis edades de curado: 2, 7, 28, 90, 365 y 730 días. Hasta el momento del ensayo las probetas se mantuvieron en condiciones de 98%HR y 21±2°C.

Extracción y caracterización de la fase acuosa de los poros:

1. La fase acuosa de las pastas de material base cemento fue extraída a las edades comentadas de hidratación. En el fluido extraído se midió su pH y su composición química iónica, y su evolución con el tiempo. En la preparación de las muestras, previo a la extracción de la fase acuosa, se descartaron las zonas superficiales para evitar problemas de carbonatación y el corazón de las muestras se troceó en tamaños inferiores a 5 mm, tomando unos 125 gramos de muestra para cada extracción.

2. Paralelamente, un trozo de unos 15-20 gramos se utilizó para determinar el contenido en agua libre de los poros en las pastas de material base cemento, por diferencia de peso antes y después de someter la muestra a calentamiento en estufa a 105°C durante 24 horas. El cálculo del contenido en agua libre de la muestra es fundamental, ya que con el fin de facilitar la extracción de la fase acuosa, a las pastas, una vez troceadas, se les añadió agua destilada y descarbonatada mediante pulverización hasta saturación. Este preacondicionamiento no afecta de forma significativa a la composición de la fase acuosa en pastas con OPC como material base cemento como se dedujo en trabajos previos [128], siempre y cuando se realice la corrección en función del agua añadida en este preacondicionamiento.
3. La técnica de extracción seguida fue la descrita por [123, 129], consistente en aplicar elevadas presiones una vez que la muestra, ya troceada y preacondicionada, se encuentra en el dispositivo de extracción que aparece en la Figura 19 (izquierda). La presión ejercida fue creciente en 50MPa/min, y una vez alcanzada la presión máxima de unos 500 MPa, se mantuvo la presión durante un tiempo no inferior a 5 minutos hasta que ya no se consiguió extraer más líquido del interior de la pasta.
4. El líquido extraído de los poros de las pastas se recogió con una jeringuilla y se introdujo en un tubo de plástico, previo filtrado, (Figura 19 derecha).



Figura 19. Dispositivo para la extracción de la fase acuosa de las pastas de cemento mediante la técnica *Pore Fluid Expression* (izquierda) e introducción de la misma en un tubo tras filtrado (derecha).

La medida del pH se realizó inmediatamente después de su extracción, a través de dos procedimientos:

- a) Medida directa con electrodo: medida del pH con un electrodo LIQ-GLASS de Hamilton capaz de medir valores de 0 a 14 y calibrado con buffer en el rango de 7-14.
- b) Valoración: medida de la concentración de iones OH^- en la fase acuosa de las pastas por doble valoración con HCl, usando fenolftaleína y naranja de metilo como indicadores, siguiendo la norma ASTM D 1067-92 y posterior cálculo del pH.

Una vez realizadas las medidas de pH, se llevó a cabo un análisis químico de la composición iónica de los líquidos extraídos a través de la medida de la concentración de Na, K, Ca, Si, Al y sulfatos mediante un espectrómetro de masas de plasma ICP 725-ES Optical Emission Spectroscopy (Varian). Por cada muestra y edad, se realizaron dos extracciones; y por cada extracción, se realizaron una medida directa de pH, dos medidas indirectas de pH (valoración de OH^-) y un análisis de la composición química

por ICP. Todos los resultados mostrados de fase acuosa corresponden a los valores medios obtenidos.

3.2.4 Caracterización de las fases sólidas de las pastas.

La evolución con la hidratación de las principales fases sólidas se analizó mediante un estudio completo empleando las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG), microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (BSEM-EDX) y espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR). Las edades de caracterización fueron: 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación. Para mantener la edad de hidratación hasta el momento de caracterización con la técnica correspondiente, se detuvo la hidratación de las pastas a las edades de estudio sumergiéndolas en etanol primero y acetona después durante 10 minutos en cada caso y evaporando a vacío. Estos disolventes fueron los elegidos para minimizar la lixiviación de los geles C-S-H y la portlandita [130]. En todos los casos se descartaron las partes externas de las probetas, para evitar zonas afectadas por carbonatación. En el caso del estudio mediante microscopía electrónica, la detención de la hidratación de las pastas se realizó sin molerlas, en fragmentos cúbicos de 1 cm x 1 cm x 1 cm de dimensiones aproximadamente, y con un mayor tiempo sumergidas en etanol, mientras que en el resto de casos eran finamente molidas hasta un polvo de $\varnothing < 80 \mu\text{m}$ antes de ser sumergidas. A continuación se detallan cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de las fases sólidas.

Difracción de Rayos X (DRX).

A través de esta técnica se identificaron las principales fases cristalinas de las pastas estudiadas y su evolución a lo largo del tiempo de hidratación. El equipo empleado fue un difractómetro de rayos X D8 Advance de Bruker, y el intervalo de espectro analizado fue el comprendido entre valores de 2θ de 5° y 60° . En este caso, las medidas se realizaron en pastas basadas en ambos OPC, llegando a edades de hidratación de hasta 365 días en pastas basadas en el OPC-B, y de hasta 90 días en las basadas en el OPC-A.

Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG).

Las muestras en polvo de las pastas hidratadas se depositaron en un crisol de platino, en cantidades de aproximadamente 40 mg. Se calentaron desde la temperatura ambiente hasta 1000°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, registrándose los picos endotérmicos de transformaciones ocurridas en las pastas y la pérdida de masa asociada a cada temperatura. Para estos ensayos se utilizó un equipo STD Q600 V 20.9 Build 20. Se usó polvo de alúmina como referencia y se realizaron análisis cuantitativos de los principales productos de hidratación de las pastas de cemento, con especial atención a la evolución del contenido en portlandita y en agua combinada en las distintas edades y muestras. En este caso, las medidas se realizaron hasta 90 días de hidratación con ambos OPC.

Los análisis cuantitativos se realizaron a través de la pérdida de masa (registrada en el TG) que tiene lugar en los intervalos correspondientes a los picos endotérmicos (registrados en el ATD) asociados a la descomposición de las distintas fases, y relacionando por estequiometría las pérdidas de masa con la cantidad de fase presente en la muestra. La derivada de la termogravimetría (dTG) se utilizó para identificar con mucha más precisión las regiones con pérdida de masa.

Microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados, Backscattering (BSEM-EDX).

Para la microscopía electrónica de barrido se utilizó un microscopio Hitachi S-4800 equipado con un analizador de energías dispersivas de rayos BRUKER 5030, con el que además de obtener imágenes de la microestructura del material, se realizaron análisis químicos en puntos concretos de la pasta de cemento.

Para el análisis de elementos químicos y para la toma de imágenes de la microestructura se usó microscopía electrónica “Backscattering” (BSEM-EDX), para la cual se cortaron las muestras hasta obtener un trozo de aproximadamente 1 cm³ de tamaño, se embebieron en resina epoxi, se pulieron y se metalizaron con carbón. Los resultados de composición química de las fases sólidas (geles C-S-H) que se mostrarán en esta parte del estudio corresponden a las medias de los valores obtenidos (al menos 50) en cada caso. En este caso, los ensayos se realizaron a 2 y 90 días de hidratación en las mezclas ternarias más representativas y en las referencias con ambos OPC.

Espectroscopía de Infrarrojo Medio (FT-MIR).

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo medio. Para ello se utilizó un equipo Nicolet 6700 de Thermo Scientific y se emplearon pastillas formadas por 1 mg de muestra más 300 mg de KBr compactadas a vacío. Para cada muestra, se realizaron 64 escaneos en el rango espectral entre 4000 y 400 cm^{-1} . En este caso, las medidas se realizaron a 28 y 200 días de hidratación en pastas basadas en el OPC-B.

3.2.5 Modelización termodinámica de la hidratación de las pastas.

El estudio de la hidratación de las pastas de mezclas ternarias (además de referencias sin adiciones minerales y de mezclas binarias) se complementó a través de la modelización termodinámica, la cual se empleó fundamentalmente con el fin de modelizar cualitativa y cuantitativamente la evolución de las distintas fases sólidas presentes en las pastas de las mezclas, tanto de las fases anhidras de partida (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF y las adiciones minerales correspondientes en cada mezcla) como de los diferentes productos de hidratación que se producen y consumen con el paso del tiempo. También se empleó para analizar el efecto del mayor o menor reemplazo de OPC por ESC en mezclas ternarias con FC o CV a diferentes edades de hidratación. Para la modelización termodinámica se empleó el programa de modelado geoquímico GEMS [124, 125] con los datos termodinámicos de la base de datos PSI-GEMS [131, 132], complementados con datos específicos del cemento [133-135], y limitando la cantidad de Al presente en el Si-hidrogranate ($\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{S}_{0,84}\text{H}_{4,32}$) a 1 por unidad de fórmula de acuerdo con [135]. Estas modelizaciones abarcaron desde los primeros instantes hasta edades mucho más avanzadas de hidratación (1000 días). La reactividad de los distintos anhidros de los OPC se tomó del modelo original de Parrot y Killoh [7] aunque con adaptaciones de los valores de energía de activación, temperatura [134], y de los parámetros de nucleación, difusión y formación de cubierta [8]. En el caso de los filler calizos, solo se consideró el contenido en carbonato cálcico como reactivo, aunque sin restricciones de reactividad, mientras que la reactividad de la ESC y de las CV fueron las calculadas en los ensayos de puzolanidad descritos con anterioridad (Tabla 11). Además de las reactividades de los diferentes componentes, otros parámetros que se introdujeron para el desarrollo de los modelos fueron: la composición de los materiales de partida, la relación agua / OPC + adiciones minerales, las condiciones de curado o los contenidos de cada componente en la formulación. El efecto filler de las adiciones minerales en la hidratación del OPC

no se tuvo en cuenta, así como las posibles sinergias entre los distintos componentes de la mezcla.

3.2.6 Propiedades físico-mecánicas de los morteros y hormigones.

Resistencias mecánicas.

Las propiedades mecánicas se midieron en dos tipos de probetas:

1. Resistencia a rotura por compresión y flexotracción de probetas de morteros según la norma UNE-EN 196-1 a 1, 7, 28 y 90 días de curado a 98% HR y $21\pm 2^{\circ}\text{C}$. En todos los casos, se tomaron al menos 3 medidas de resistencia a flexotracción y 6 de resistencia a compresión.
2. Resistencia a rotura por compresión según la norma UNE-EN 12390-3 en probetas de hormigón tras 28 y 90 días de curado, en este caso se midieron 2 probetas por cada formulación (REF-B y 30E6F-B) y edad.

Porosimetría.

También se estudió la distribución del tamaño de poro y la porosidad total a través de la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio. La toma de muestra y la detención de la hidratación, se realizó de la misma forma que para la microscopía electrónica descrita con anterioridad. La toma de muestra siempre se hizo de probetas que no habían sido sometidas a ensayos mecánicos.

La porosimetría por intrusión de mercurio se midió en:

1. Probetas de morteros a 1, 7, 28 y 90 días de curado.
2. Probetas de hormigón a 28 días de curado en REF-B y 30E6F-B, evitando incluir en las muestras el árido de mayor tamaño.

La porosimetría por intrusión de mercurio se basa en ir aplicando presiones crecientes a un líquido (mercurio) que no moja, en contacto con el material poroso, de tal manera que cuanto menor sea el poro, más dificultad tendrá la gota de mercurio en penetrarlo y más presión se necesitará. El uso de mercurio se debe a que su alta tensión superficial imposibilita que entre dentro de los poros del material por capilaridad, y permite que sea necesario un incremento significativo de presión para pasar a un diámetro de poro

inferior, lo cual conlleva una gran resolución en las medidas. El equipo empleado para estas medidas fue un AutoPore IV 9500 V1.05 de Micromeritics Instrument Corporation.

3.2.7 Propiedades durables de los hormigones.

Absorción capilar.

Se determinó el coeficiente de absorción capilar en probetas de hormigón sometidas a 28 y 90 días de curado. Las medidas del ensayo se hicieron siguiendo la norma UNE 83982 por el método Fagerlund. El coeficiente de absorción capilar representa la cantidad de agua por unidad de área y tiempo que es capaz de absorber la muestra bajo ensayo y la rapidez a la cual el agua penetra en la estructura porosa del material. Dado que gran parte de los agentes agresivos que pueden atacar al hormigón penetrarán por capilaridad, este parámetro puede ser considerado como un buen indicador de la durabilidad del material.

Aunque las probetas originales fabricadas fueron de 7,5 cm x 15 cm, se cortaron en dos mitades para la realización del ensayo, siendo la superficie del corte la ensayada. Previamente al ensayo, las lonchas se sometieron a un pre-acondicionamiento consistente en 6 días en estufa a 50°C y uno en desecador a 20°C. El ensayo se basó en colocar las probetas en un recipiente sellado con 10 cm de distancia entre ellos y en contacto con una lámina de agua de 5 mm y en pesar periódicamente las probetas hasta alcanzar una masa constante. La altura de agua permaneció constante y antes de cada medida, las probetas se secaron con un paño húmedo. Los datos obtenidos de masa se representan en función de la raíz cuadrada del tiempo, y el ensayo concluye cuando la ganancia de peso de la probeta es inferior al 0,1% en masa en un intervalo de 24 horas. El cálculo del coeficiente de absorción capilar se realizó a partir de las siguientes expresiones mostradas en la Ecuación 2:

$$K = (10 * \delta_a * \epsilon_e) / (m^{0,5})$$

$$\epsilon_e = (Q_n - Q_o) / (A * h * \delta_a)$$

$$m = t_n / h^2 \quad [Ec.2]$$

Siendo:

K: el coeficiente de absorción capilar ($\text{Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$);

δ_a : la densidad del agua (g/cm^3);

ϵ_e : la porosidad efectiva del hormigón (cm^3/cm^3);

m: la resistencia a la penetración del agua por absorción capilar (min/cm^2);

Q_n : el peso de la probeta al alcanzar la saturación ($t = t_n$) (g);

Q_o : el peso de la probeta antes de empezar el ensayo ($t = 0$) (g);

A: la sección de la probeta (cm^2);

h: el espesor de la probeta (cm);

t_n : el periodo de tiempo necesario para alcanzar la saturación (min).

Ensayo de resistencia a la carbonatación natural.

Este ensayo se realizó para valorar la durabilidad del hormigón armado frente a problemas de corrosión en armaduras. Para ello, se midió la profundidad que alcanzaba la carbonatación en probetas con 28 y 90 días de curado, tras 1, 2 y 3 años de exposición a un ambiente interior de laboratorio (aprox. 25°C y 45% de humedad relativa (HR)), y a un ambiente exterior, aunque protegidas del agua de lluvia, con condiciones de temperatura y HR variables propias de la ciudad de Madrid.

Para medir la profundidad de carbonatación, se siguió la norma UNE 112011:2011, por lo que las probetas cilíndricas se sometieron a ensayo brasileño de tracción indirecta, se roció cada una de las caras internas resultantes con fenolftaleína, tal y como aparece en la Figura 20, y se midió con un calibre la profundidad de la zona no coloreada (la parte carbonatada). Aunque las probetas originales fabricadas fueron de 7,5 cm x 15 cm, se cortaron en 3 lonchas para la realización de este ensayo.



Figura 20. Probetas rociadas con fenolftaleína.

Para cada edad de curado, tiempo de exposición, ambiente y formulación, se midieron 2 probetas, tomando 40 puntos de medida (20 por cada media probeta resultante del ensayo a tracción) en cada una de ellas.

Además, con los valores de profundidad medidos a 3 años se calculó el coeficiente de carbonatación (K_c) (Ecuación 3) de acuerdo con la EHE-08 [99] para poder predecir la evolución de la profundidad de carbonatación con el tiempo:

$$d = K * t^{0,5} \quad [\text{Ec.3}]$$

Siendo:

d = profundidad de penetración del agresivo, para una edad t ;

K = coeficiente que depende del tipo de proceso agresivo, de las características del material y de las condiciones ambientales (K_c para la carbonatación, K_{Cl} para la penetración de cloruros);

t = edad.

Resistencia a la penetración de cloruros.

Al igual que el ensayo de resistencia a la carbonatación natural, este ensayo también se realizó para valorar la durabilidad de hormigón armado frente a problemas de corrosión en armaduras. La resistencia a la penetración de cloruros en los hormigones se midió a

través del cálculo del coeficiente de migración de los iones cloruro, lo cual se hizo a través de 2 métodos:

1. Acelerado: método multirrégimen, basado en exponer la probeta a una disolución de NaCl 1M por una cara y a agua desionizada en la opuesta y aplicar un campo eléctrico entre ambas para forzar la migración de cloruros. Para la medida del coeficiente de migración efectivo se siguió la norma UNE 83987, calculando la evolución en el contenido de cloruros en el anolito a través de la medida de su conductividad a diferentes tiempos hasta concluir el estado estacionario. En la Figura 21 se muestra una fotografía del ensayo.



Figura 21. Ensayo del método multirrégimen en marcha.

2. Natural: método *ponding*, la fabricación y preacondicionamiento de las probetas, así como el montaje del ensayo, se llevó a cabo según las recomendaciones de la prenorma prCEN/TS 12390-11. En este método sólo una de las caras de la probeta se encontraba en contacto directo con la disolución de 3% en peso de NaCl tal y como se muestra en la fotografía de la Figura 22, mientras que el resto de caras se pintaron con epoxi. Al final del tiempo de ensayo se tomaron muestras inicialmente cada 2 mm hasta 2 cm de profundidad con un torno, y posteriormente se cortaron cada 1 cm (considerando una pérdida de 3 mm por cada corte) para determinar la profundidad y la evolución de la penetración de los cloruros. Las muestras cortadas (a partir de los 2 cm) se molieron a tamaño polvo. El contenido en cloruros totales se realizó disolviendo la muestra en

medio ácido. El contenido en iones cloruros se determinó por método potenciométrico, con un valorador automático modelo 702SM Titrino de Metrohm usando el programa informático Tinet 2.5, valorando con nitrato de plata en medio ácido. Los estudios se realizaron en probetas curadas durante 28 días. Se mantuvieron 3 meses de exposición al agresivo para posteriormente determinar el perfil de cloruros y calcular su coeficiente de difusión aparente y su concentración superficial a partir de la solución de la segunda ley de Fick. Con los valores obtenidos de la concentración superficial y del coeficiente de difusión aparente obtenidos tras los 3 meses de exposición, también se calculó el coeficiente de penetración de cloruros (K_{Cl}) siguiendo la Ecuación 3 del presente documento de acuerdo con la EHE-08 [99] para poder predecir la evolución de la penetración de cloruros con el tiempo, considerando una concentración crítica de cloruros del 0,6% y despreciando el contenido en cloruros de las materias primas en ambas formulaciones.



Figura 22. Probetas de hormigón en contacto con una disolución de cloruros por una de sus caras para el ensayo por el método *ponding*.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente capítulo se ha dividido en cinco apartados acorde con el objetivo global y los objetivos específicos propuestos:

1. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el OPC en los procesos iniciales de hidratación, a través del análisis de los tiempos de fraguado y del calor de hidratación liberado durante los primeros siete días en pastas.
2. Estudio del efecto sinérgico de la adiciones minerales y el OPC en la evolución de la composición de la fase acuosa y de la fases sólidas de las mezclas ternarias en pastas.
3. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el OPC en las propiedades físico-mecánicas de las mezclas ternarias en morteros y hormigones.
4. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el OPC a través de la modelización termodinámica de la hidratación de las mezclas ternarias en pastas y evaluación de los contenidos óptimos en adiciones minerales.
5. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el OPC en las propiedades durables de las mezclas ternarias en hormigones.

En los cuatro primeros apartados, se han empleado dos tipos de OPC para identificar la influencia de su composición en el efecto sinérgico entre las adiciones y el propio OPC. Y también se han elaborado mezclas binarias y referencias sin adiciones para comparar con los resultados de las mezclas ternarias. En el último apartado (y en la parte de hormigones del tercero), se ha estudiado únicamente una mezcla ternaria y una referencia sin adiciones minerales.

4.1. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland en los procesos iniciales de hidratación de mezclas ternarias.

El estudio de los procesos iniciales de hidratación se llevó a cabo en pastas a través de la medida de los tiempos de inicio y final de fraguado y mediante el estudio

calorimétrico durante la primera semana de hidratación (abarcando desde el estado fresco hasta las primeras etapas del estado endurecido).

4.1.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: tiempos de inicio y final de fraguado.

Los ensayos de tiempo de fraguado se han realizado para contribuir al estudio del efecto sinérgico entre las adiciones minerales y el OPC durante las primeras horas de hidratación de las mezclas teniendo en cuenta la influencia del tipo de OPC empleado.

El fraguado de un material base cemento abarca el tiempo transcurrido desde el inicio de la mezcla con el agua hasta la generación del primer esqueleto poroso, identificado como tiempo de fraguado. Los tiempos de fraguado varían para cada material base cemento en función de diversos parámetros, entre ellos la composición química y mineralógica de sus componentes y el tamaño de partícula, que adquieren especial relevancia ya que están directamente relacionados con la reactividad inicial del material. Terminado el fraguado, se genera la porosidad inicial que también tiene su contribución en el avance posterior de la hidratación y generación de propiedades físico-mecánicas. Los tiempos de fraguado dependen de una combinación de varios efectos físico-mecánicos y microestructurales, de tal manera que están íntimamente relacionados con la microestructura en estado fresco y con la reactividad inicial de la mezcla, siendo el fraguado más rápido cuanto más densa es la microestructura inicial, pues menor es la cantidad de hidratos que se necesita formar para alcanzar el umbral crítico de percolación, y cuanto mayor sea la reactividad inicial de la mezcla, pues con mayor rapidez se formarán esos hidratos [82, 136].

En la Tabla 16 se recogen los resultados de inicio y final de fraguado de las mezclas ensayadas: ambas referencias sin adiciones minerales, binaria con OPC-B + ESC y ternarias, todos ellos realizados a 25°C.

Tabla 16. Tiempos de inicio y final de fraguado y % de retardo de las mezclas respecto a sus referencias sin adiciones minerales.

Muestra	Inicio (min)	Final (min)	% Retardo Inicio	% Retardo Final
REF-B	200	260	-	-
REF-A	100	145	-	-
36E-B	235	315	18	21
30E6F-B	220	290	10	12
30E6F-A	120	170	20	17
26E10C-B	240	295	20	13
26E10C-A	130	190	30	31

Hay diferencias muy significativas entre ambos OPC, puesto que el fraguado de la referencia formulada con OPC-A (REF-A), el OPC con mayor contenido en álcalis y C₃A, se inicia en la mitad de tiempo que el de la formulada con OPC-B (REF-B) y finaliza también antes, con una reducción del 44%. Los tiempos de fraguados más cortos en la referencia con el OPC de mayor contenido en álcalis concuerdan con los obtenidos por otros autores [27].

La incorporación de una adición como la ESC en la cantidad de sustitución estudiada (36%, en la frontera entre un CEM II y un CEM III) retarda los tiempos de fraguado hasta en un 20%. Además, otros autores han observado que el retardo es mayor cuanto mayor es el porcentaje de sustitución debido a la menor cantidad de OPC, que tiene mayor reactividad inicial que la ESC [43, 72]. La combinación de ESC y FC también retarda los tiempos de fraguado, 10% en el inicio y 12% en el final con OPC-B, y 20% y 17% respectivamente con OPC-A. Lo mismo ocurre en la mezcla con ESC y CV, en la que el retraso incluso se incrementa a un 20% en el inicio y a un 13% en el final con OPC-B, y a un 30% y 31% respectivamente con OPC-A. Por tanto, las mezclas ternarias con ESC y CV en ambos casos, retrasan aún más el fraguado.

Dos aspectos hay que destacar en el uso combinado de estas adiciones minerales en mezclas ternarias. Por un lado, se incrementan los tiempos de fraguado respecto al OPC, aunque el tiempo de retardo depende del tipo de OPC. Por otro lado, con el FC en la mezcla, el retardo es menos significativo, hecho también observado por *Mounanga et al.* [82]. Por tanto, en la mezcla 30E6F-B, el FC en la proporción ensayada no tiene un efecto de retardo en el fraguado sino al contrario, contribuye a acelerar el proceso,

aunque no lo suficiente como para contrarrestar el retraso debido a la presencia de la ESC, y por ello, sus tiempos de fraguado son menores a la binaria con ESC (36E-B), pero mayores a los de su referencia (REF-B) sin adiciones minerales. Aunque no se ha estudiado el efecto de la adición única de CV en el tiempo de fraguado, hay ejemplos suficientes en la literatura que también confirman un retardo en el fraguado, que es incluso superior al causado por la ESC [43, 72-74]. Como se ha comentado, una menor reactividad inicial de la mezcla genera un retraso en los tiempos de fraguado, por lo tanto, la menor reactividad inicial de la ESC y sobre todo de las CV con respecto a la de los OPC, es la principal responsable del retardo que estas adiciones causan en el fraguado, mientras que el FC, por su efecto de acelerar la hidratación inicial del clínker, minimiza ese retardo en las mezclas ternarias que lo poseen en su composición.

4.1.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: flujo de calor.

El estudio en estado fresco se ha completado con el análisis calorimétrico de las mezclas y sus referencias, comenzando por analizar las primeras 48 horas de interacción entre el OPC y las adiciones minerales. Tras la mezcla del agua con el material base cemento para formar la pasta se inician una serie de procesos de tipo exotérmico que pueden ser analizados mediante la medida del flujo de calor.

Calor de hidratación en las referencias sin adiciones minerales.

En el caso de emplear un OPC sin adiciones minerales, distintos autores han identificado cuatro etapas iniciales de hidratación [137-139] de forma similar a las encontradas en las pastas de referencia (formuladas únicamente con OPC-B u OPC-A más agua) aquí ensayadas y recogidas en la Figura 23. Lo primero apreciable es la existencia de diferencias entre ambas referencias, tanto en cuanto a la cantidad de calor liberado como al momento de iniciación de cada etapa, indicativo de que el tipo de OPC afecta desde el inicio a los procesos de hidratación.

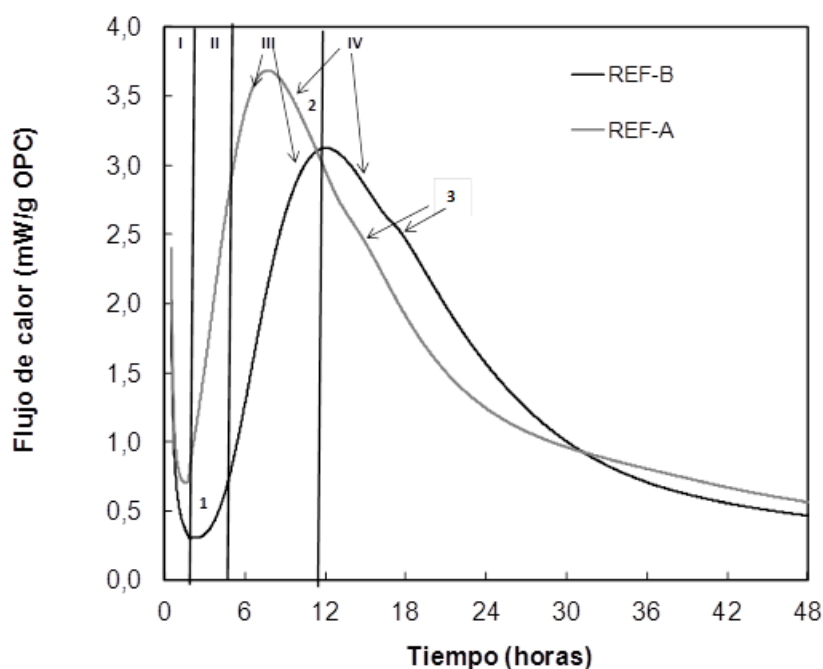


Figura 23. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de las referencias sin adiciones minerales.

Ambas curvas de calor de hidratación de las referencias muestran los mismos periodos de inducción de los procesos de hidratación:

- Un periodo inicial (I) de interacción entre el agua y el OPC: algunos autores han relacionado esta primera etapa antes de llegar al periodo de latencia o inducción con las complejas reacciones que tienen lugar en el proceso de mojado del OPC, con la hidratación de la cal libre [137, 140] y con la hidratación del sulfato cálcico hemihidratado para formar yeso dihidratado [140].
- Tras el periodo inicial, transcurre un periodo de latencia (II) en el que disminuye el flujo de calor liberado en las primeras horas. El flujo de calor mínimo que se alcanza en este período, así como el tiempo en el que esto ocurre (punto identificado como 1 en la Figura 23 y sucesivas), varía según el tipo de OPC empleado. El periodo de latencia es más prolongado en la pasta con el OPC bajo en álcalis y C_3A , lo que se corresponde con los mayores tiempos de fraguados encontrados (Tabla 16), fruto de la distinta reactividad inicial de los dos OPC. Hay cierta controversia en la literatura en cuanto al inicio de este periodo, pues algunos autores lo asocian a la formación de una capa protectora sobre las partículas de C_3S [141, 142] y asocian su finalización a cuando la capa se

destruye o se vuelve más permeable por envejecimiento o transformación [143], mientras que *Jullian et al.* [144] indican que su formación también podría estar relacionada con la disolución de C_3S en función de la concentración iónica de la fase acuosa.

- Tras el periodo de latencia, tiene lugar un incremento del flujo de calor denominado periodo de aceleración (III), que se atribuye a la masiva disolución del C_3S e incluso del C_2S para formar geles C-S-H y portlandita [137, 138, 145]. En este periodo se vuelven a observar diferencias entre ambas pastas de referencia, siendo el desplazamiento en el tiempo mayor en la formulada con el OPC bajo en álcalis y C_3A (REF-B), y siendo el máximo en el flujo de calor superior en la formulada con OPC-A (REF-A) (punto identificado como 2 en la Figura 23 y sucesivas).
- Después del pico máximo, aparece el periodo de desaceleración (IV), en el que el flujo de calor va descendiendo progresivamente, pero aparece un hombro, que de nuevo, está retardado en REF-B respecto a REF-A. Este hombro se asocia al consumo de los sulfatos de tal forma que se produce la reacción exotérmica del C_3A con la etringita para formar monosulfato, y se identifica como punto 3 en la Figura 23 y sucesivas.

Calor de hidratación en presencia de adiciones minerales.

La incorporación de las adiciones minerales también modifica la cinética de aparición de los procesos aunque se mantienen los mismos cuatro periodos que para las pastas de referencia sin adiciones minerales. Lo primero a destacar es que en estos tiempos de hidratación, el flujo de calor es inferior al de las referencias por la menor reactividad inicial de las adiciones minerales frente a los OPC [17, 27, 36, 67, 78], así como por el menor calor de hidratación de las adiciones como la ESC frente al de los OPC.

Con el fin de poder hacer comparaciones para ver el efecto de cada adición o pareja de adiciones en la mezcla binaria o ternaria correspondiente, todos los resultados de calor de hidratación que se muestran en este apartado se han normalizado respecto al contenido de OPC, para poder identificar mejor el flujo de calor asociado a la presencia de adiciones minerales en la mezcla. En las Figuras 24 y 25, se muestra el flujo de calor liberado en las mezclas binarias basadas en OPC-B y en OPC-A, respectivamente, comparándolas con las de sus referencias sin adiciones minerales.

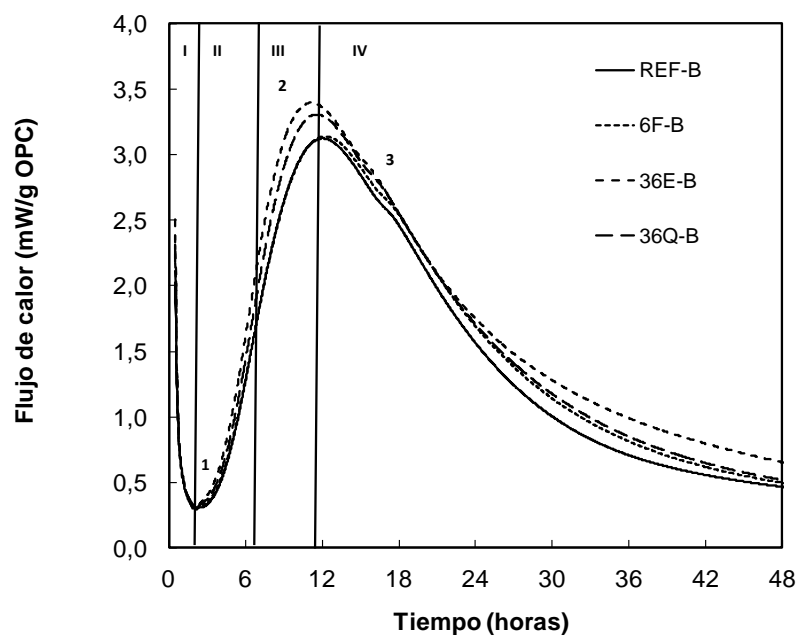


Figura 24. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de las mezclas binarias y la referencia sin adiciones formuladas con OPC-B.

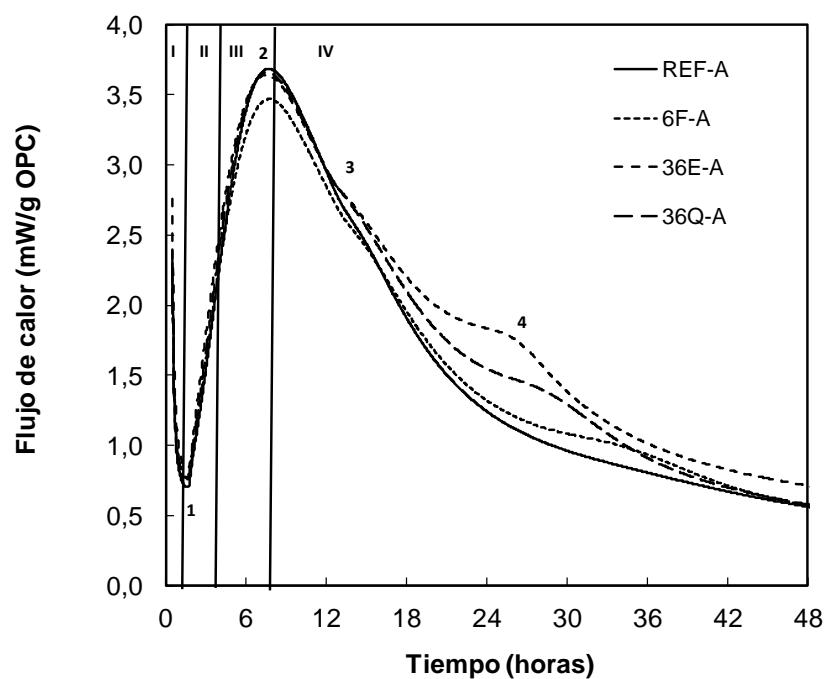


Figura 25. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de las mezclas binarias y la referencia sin adiciones formuladas con OPC-A.

En todas las mezclas se aprecian los mismos cuatro periodos que con las referencias sin adiciones minerales (Figura 23). El flujo de calor mínimo que se alcanza en el periodo de latencia, así como el tiempo durante el que transcurre, varía según el tipo de OPC empleado, pero es más independiente del tipo de adición presente. El hecho de que esto también pase en presencia de un material inerte como el Q, lleva a concluir que en estas primeras horas de hidratación el efecto fíller aún no es muy significativo, y que el OPC es el único material con reactividad significativa.

Sin embargo, en el periodo de aceleración, se empieza a notar más influencia atribuida a la presencia de las adiciones minerales, especialmente en el caso de la adición de ESC, ya que aumenta el flujo de calor normalizado al contenido en OPC respecto a su referencia. Las diferencias entre mezclas binarias y referencia sin adiciones se identifican en la intensidad del pico máximo y en el momento de aparición. Además, el efecto es más evidente en las mezclas binarias basadas en OPC-B, sobre todo en las mezclas con mayor grado de sustitución. Algunos autores han considerado que la ESC acelera la hidratación de todos los anhidros del clínker, y en especial, la del C_4AF [38], cuyo contenido es mucho mayor en el OPC-B (15%) que en OPC-A (7%).

Las mezclas binarias con cuarzo (36Q-B y 36Q-A), componente inerte, muestran una aceleración de la hidratación inicial del clínker, probablemente consecuencia de la mayor relación agua/OPC disponible para iniciar las reacciones. Al compararse con las mezclas binarias con ESC en la misma proporción (36E-B y 36E-A), se puede diferenciar que parte de la influencia de la ESC en esas mezclas binarias puede deberse al efecto de acelerar la hidratación inicial del OPC, actuando además como sitios de nucleación para los productos de hidratación del OPC como la portlandita [36, 39], y que parte a la cierta reactividad inicial de la ESC y a la modificación del potencial zeta en la superficie de la pasta [40-42]. El flujo de calor que desprenden las mezclas binarias basadas en OPC-A (36E-A y 36Q-A) en las primeras 15 horas es prácticamente idéntico. Sin embargo, el calor liberado en 36E-B es superior al de 36Q-B desde mucho antes de esas 15 horas, lo cual confirma el distinto efecto de la ESC según el tipo de OPC. Esto se puede relacionar también con los menores retardos de los tiempos de fraguado en las mezclas basadas en OPC-B (Tabla 16) respecto a su correspondiente referencia sin adiciones minerales. En el caso de las mezclas binarias con FC, al encontrarse en un porcentaje de sustitución tan bajo (6%) el efecto es muy poco significativo.

Un segundo hombro en el periodo de desaceleración (identificado como punto 4 en Figura 25 y siguientes) se observa sólo en las mezclas binarias basadas en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A , en torno a las 25-30 horas de hidratación. Algunos autores han identificado también este hombro en mezclas basadas en un OPC con bajo contenido en álcalis (como OPC-B) pero con mayores niveles de sustitución de ESC por OPC [36], por lo que se puede considerar que en las mezclas estudiadas basadas en el OPC-B, este hombro es compensado por la reducción de la hidratación del clínker en el periodo de desaceleración. Como se ha comentado anteriormente, la ESC puede acelerar la hidratación del OPC, especialmente la del C_4AF , y esto puede explicar parcialmente estas diferencias, aunque debe haber otros factores que expliquen por qué este hombro se desarrolla más en las mezclas basadas en OPC-A, incluso en presencia de Q, como el mayor pH de la fase acuosa (como se verá más adelante en el punto 4.2.1), que podría estar favoreciendo la solubilización de determinados componentes del clínker.

Por último, se muestran los flujos de calor de las mezclas ternarias. En primer lugar, se muestra el flujo de calor liberado en las mezclas ternarias homólogas (y en las referencias sin adiciones minerales con fines comparativos) formuladas con ambos OPC (Figuras 26 y 27), y posteriormente, el de las mezclas ternarias formuladas solo con el OPC bajo en álcalis y C_3A (Figura 28); todas ellas en las primeras 48 horas de hidratación.

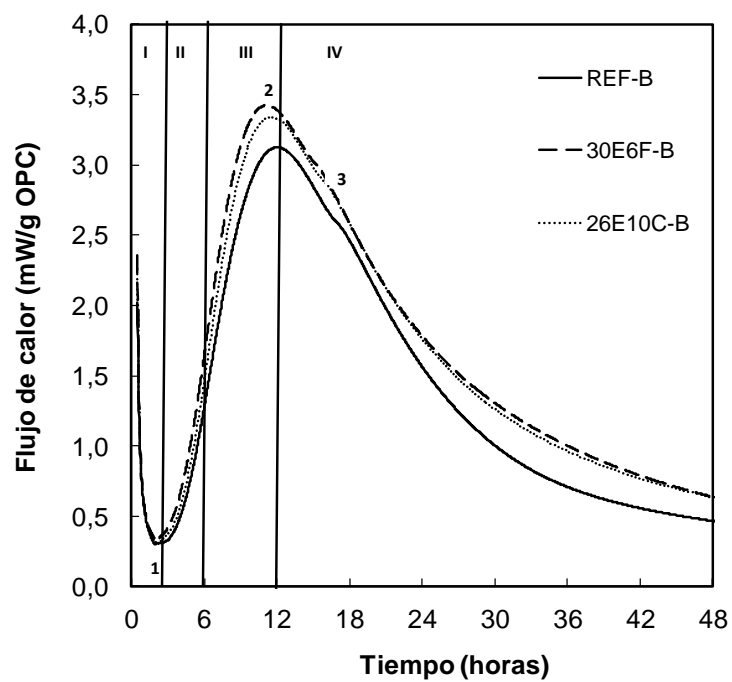


Figura 26. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de REF-B, 30E6F-B y 26E10C-B.

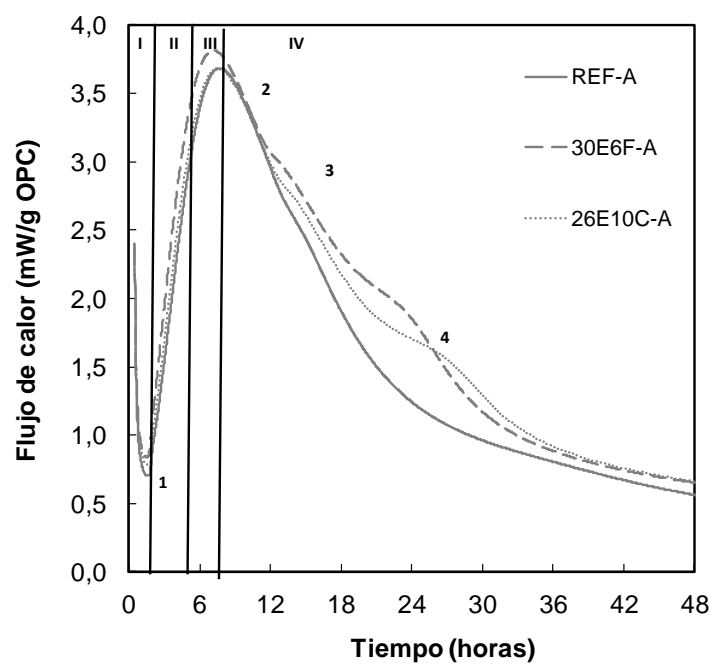


Figura 27. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de REF-A, 30E6F-A y 26E10C-A.

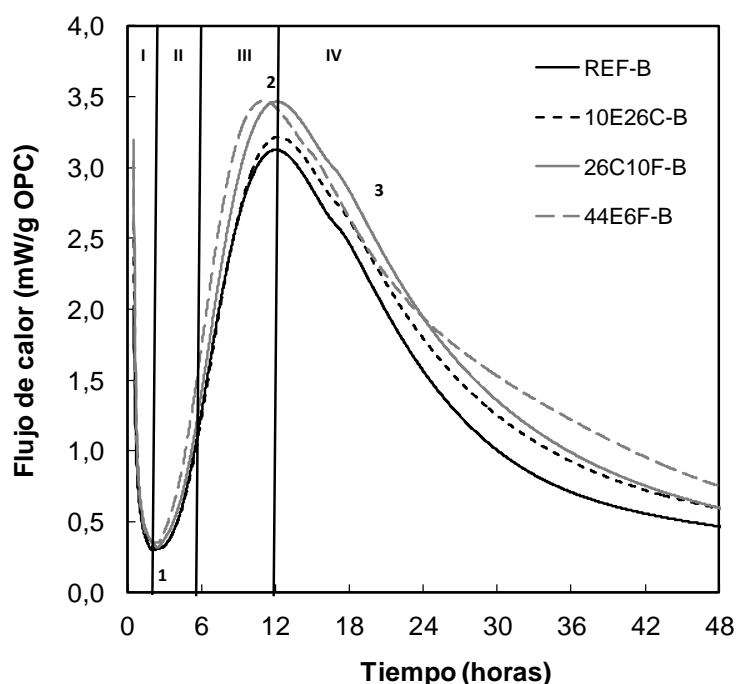


Figura 28. Calor de hidratación en las primeras 48 horas de estudio de REF-B, 10E26C-B, 26C10F-B y 44E6F-B.

Al igual que en las mezclas binarias, la influencia de las adiciones minerales comienza a hacerse más patente en el periodo de aceleración, y es más evidente en las mezclas basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A , pues se observa una mayor diferencia entre mezclas y referencia sin adición en cuanto a la intensidad del pico máximo y al tiempo en el que éste aparece. Aunque al contrario de lo que ocurre en las mezclas binarias basadas en OPC-A, la mezcla ternaria 30E6F-A sí presenta diferencias en el periodo de aceleración con respecto a REF-A (aunque menores que entre 30E6F-B y REF-B). Estas diferencias entre las mezclas ternarias y las referencias según el OPC usado explican que 30E6F-B y 26E10C-B retarden menos los tiempos de fraguado en relación con su referencia que 30E6F-A y 26E10C-A (Tabla 16). Sustituyendo en 36E-B un 6% de ESC por FC (30E6F-B), el flujo de calor es mayor desde el comienzo del período de aceleración, gracias a que el FC incentiva la hidratación inicial del clínker en 30E6F-B.

Además, cabe destacar que en las mezclas ternarias basadas en OPC-B con un 36% de sustitución, los mayores calores de hidratación se producen en aquellas que poseen FC, gracias al mayor efecto de éste en la hidratación inicial del clínker, mientras que la que menos calor libera es 10E26C-B, la cual, además de no poseer FC, presenta un cantidad alta de CV en su composición, que aunque tiene a estas edades cierto efecto de acelerar

la hidratación del OPC, es más débil que el de otras adiciones minerales como la ESC [36] o su combinación con el FC.

En las mezclas ternarias basadas en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A , también la mezcla ternaria con FC presenta una liberación de energía mayor que la mezcla ternaria con CV, lo cual concuerda también con los tiempos de fraguado medidos y reflejados en la Tabla 16.

Por otro lado, el segundo hombro (punto 4 en Figura 27) que aparece dentro del periodo de desaceleración, vuelve a identificarse en las mezclas, en este caso ternarias, basadas en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A . En el caso de las basadas en OPC-B, en 44E6F-B, que es la mezcla ternaria con mayor contenido de ESC, el hombro no se identifica claramente, pero se aprecia que el descenso del flujo de calor está más amortiguado que en el resto de mezclas basadas en OPC-B. Esto puede probar que ese calor liberado puede tener lugar en todas las mezclas, aunque en algunos casos pueda compensarse con el descenso del flujo de calor que tiene lugar en el periodo de desaceleración, quedándose por tanto enmascarado.

Finalmente, en la Tabla 17 se han recopilado los tiempos y el flujo de calor asociado para los cuatro puntos significativos extraídos de las distintas mezclas y referencias sin adiciones minerales (Figuras 23-28), durante las primeras 48 horas de hidratación relativos a:

- 1) Tiempo e intensidad de flujo mínimo asociado al periodo de latencia.
- 2) Tiempo e intensidad de flujo máximo asociado al periodo de aceleración.
- 3) Tiempo e intensidad de flujo máximo del primer hombro en el periodo de desaceleración.
- 4) Tiempo e intensidad de flujo máximo del segundo hombro en el periodo de desaceleración.

Tabla 17. Tiempo (T) y correspondiente flujo de calor (FC) asociado en cada muestra a los cuatro puntos significativos dentro de las primeras 48 horas de hidratación.

Muestras	T 1 (horas)	FC 1 (mW/gOPC)	T 2 (horas)	FC 2 (mW/gOPC)	T3 (horas)	FC 3 (mW/gOPC)	T4 (horas)	FC 4 (mW/gOPC)
REF-B	1,9	0,3	12,0	3,1	16,7	2,6	-	-
6F-B	2,1	0,3	12,1	3,1	17,0	2,6	-	-
36Q-B	2,1	0,3	11,6	3,6	15,7	2,9	-	-
36E-B	2,1	0,3	11,2	3,4	15,1	3,0	-	-
30E6F-B	2,1	0,3	11,2	3,4	15,1	3,0	-	-
44E6F-B	2,4	0,3	11,0	3,5	15,1	3,1	-	-
26E10C-B	2,2	0,3	11,5	3,3	15,3	2,9	-	-
10E26C-B	2,5	0,3	12,2	3,2	17,0	2,6	-	-
26C10F-B	2,5	0,3	12,1	3,5	17,1	2,8	-	-
REF-A	1,5	0,7	7,7	3,7	13,6	2,7	-	-
6F-A	1,7	0,8	7,7	3,5	14,0	2,5	34,0	1,0
36Q-A	1,6	0,7	7,6	3,7	13,6	2,7	27,5	1,4
36E-A	1,5	0,8	7,5	3,6	13,7	2,7	24,8	1,8
30E6F-A	1,6	0,8	7,2	3,8	12,3	3,0	21,6	2,0
26E10C-A	1,5	0,8	7,6	3,7	13,3	2,8	24,5	1,7

Se observan claramente las diferencias comentadas en la discusión de las Figuras 23-28 en función del tipo de OPC empleado, así como la influencia de las adiciones minerales. Además, con el estudio calorimétrico se cuantificó el flujo de calor acumulado que se liberó de cada muestra tras 1, 2 y 7 días de hidratación, tal y como se refleja en la Tabla 18, con el objetivo de evaluar la evolución de las reacciones de hidratación a lo largo de la primera semana.

Tabla 18. Flujo de calor (FC) acumulado tras 1, 2 y 7 días de estudio calorimétrico, e incremento de cada mezcla respecto a su referencia (%).

Muestras	FC (mW/OPC) 1 día	% Incremento 1 día	FC (mW/OPC) 2 días	% Incremento 2 días	FC (mW/OPC) 7 días	% Incremento 7 días
REF-B	170	-	239	-	314	-
6F-B	181	6	262	10	340	8
36Q-B	174	2	252	5	328	4
36E-B	187	10	278	16	392	25
30E6F-B	189	11	281	18	392	25
44E6F-B	195	15	304	27	440	40
26E10C-B	183	8	273	14	379	21
10E26C-B	177	4	265	11	360	15
26C10F-B	193	14	287	20	374	19
REF-A	197	-	268	-	357	-
6F-A	206	5	291	9	385	8
36Q-A	194	-2	272	1	367	3
36E-A	213	8	310	16	449	26
30E6F-A	223	13	309	15	439	23
26E10C-A	211	7	300	12	427	20

En primer lugar, cabe destacar que la adición única de Q o de FC tiene un efecto muy bajo con ambos OPC, pues fundamentalmente presentan efecto fíller de acelerar la hidratación inicial del clínker del OPC, pero escasa reactividad (especialmente en el caso del Q). En cuanto a las mezclas binarias con ESC y a las ternarias, la progresiva participación de las adiciones minerales en la hidratación se observa claramente además del efecto fíller de las adiciones, especialmente una vez pasadas las primeras 48 horas de hidratación. En ese periodo, la ESC es la adición mineral con mayor contribución en el flujo de calor, debido a que presenta reactividad hidráulica [27] mientras que las CV presentan una reactividad mucho menor [67, 73, 78], dado que solo tiene propiedades puzolánicas [27] y su efecto fíller ya ha tenido lugar en las primeras horas de hidratación. Esto provoca que las mezclas ternarias 30E6F-B y 30E6F-A presenten un mayor flujo que otras mezclas ternarias basadas en el mismo OPC y con el mismo porcentaje de sustitución, aunque con un contenido menor de ESC. El calor acumulado total en este período es ligeramente mayor en 36E-A que en 30E6F-A, a pesar de que en las primeras horas ocurría lo contrario por el efecto del FC de incentivar la hidratación

inicial del clínker. Por el contrario, no hay diferencias entre el calor total acumulado en este período entre 30E6F-B y 36E-B, lo cual puede indicar que el efecto del FC de incentivar la hidratación inicial del clínker se compensa con su menor reactividad con respecto a la ESC. Esto permite concluir que el efecto de las adiciones minerales en las mezclas ternarias va a ser muy dependiente de la composición del OPC.

Además, en cuanto a la comparación entre muestras homólogas pero formuladas con distinto OPC, las basadas en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A continúan teniendo una liberación de calor mayor a la de sus homólogas basadas en el otro OPC tras los primeros 7 días de hidratación, aunque en este caso las diferencias son menos significativas que en las primeras horas de hidratación, como en el caso de las referencias (Figura 23).

Para analizar mejor cuando se producen los efectos de las adiciones minerales en los flujos de calor, en las Figuras 29 y 30 se muestra el incremento del flujo de calor (normalizado al contenido en OPC) de cada mezcla respecto a su referencia sin adiciones a 1, 2 y 7 días de hidratación para las mezclas basadas en OPC-B y OPC-A, respectivamente. En el caso de la Figura 29, solo se muestran aquellas formulaciones basadas en OPC-B que también fueron ensayadas con OPC-A.

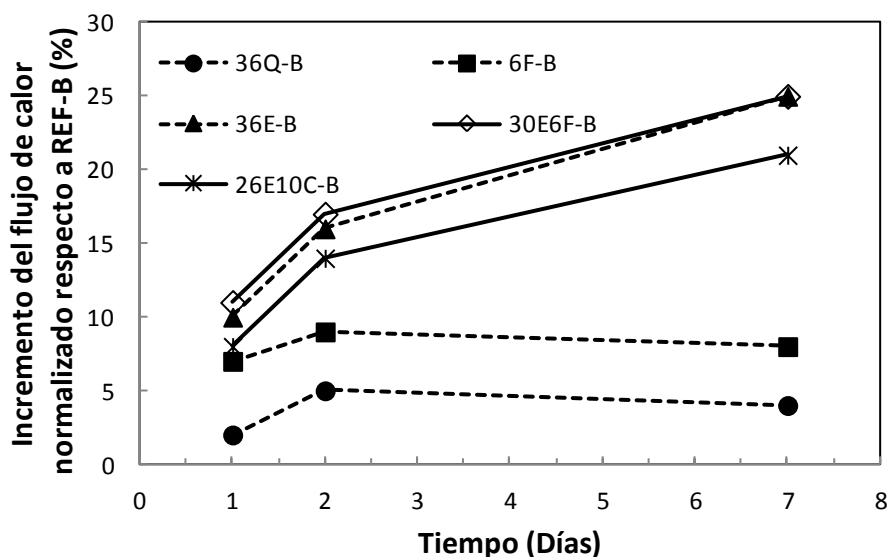


Figura 29. Evolución del incremento del flujo de calor en mezclas basadas en OPC-B respecto a la pasta REF-B.

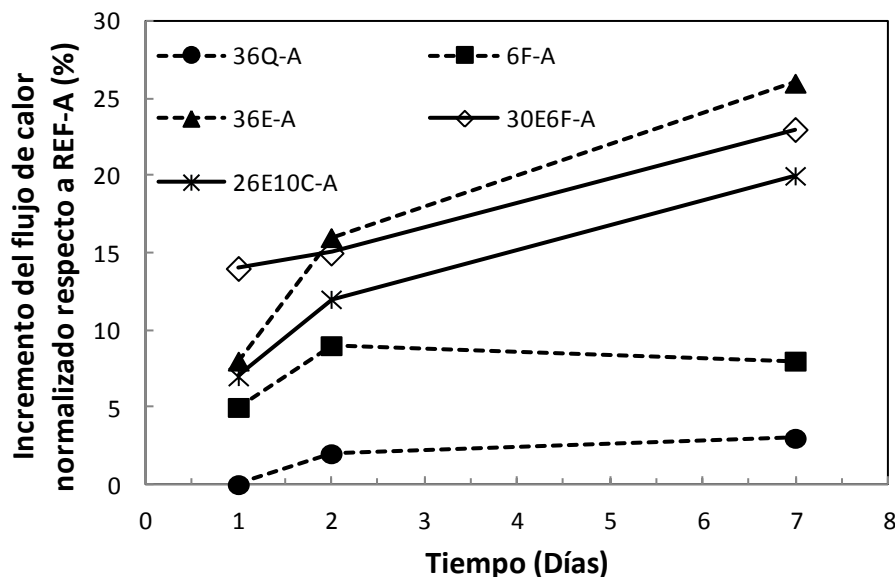


Figura 30. Evolución del incremento del flujo de calor en mezclas basadas en OPC-A respecto a la pasta REF-A.

Se observa que las mezclas binarias con FC o Q, tienen un efecto muy poco significativo (incremento por debajo del 10%) y muy constante en las tres edades de medida debidas únicamente al efecto fíller de las adiciones. En cambio, las mezclas con ESC, van teniendo un mayor incremento con los días de hidratación, llegando a incrementos superiores al 20% respecto a sus respectivas referencias a 7 días de hidratación, cuando a 1 día tenían valores parecidos a los de las binarias con FC, salvo en el caso de 30E6F-B y 30E6F-A, que son las muestras con un efecto fíller más intenso. En la comparación según el tipo de OPC empleado, las principales diferencias tienen lugar en los dos primeros días de hidratación, relacionándose con las diferencias también detectadas en los tiempos de fraguado (Tabla 16).

Estas diferencias detectadas en la influencia de las adiciones minerales en los fraguados y en los flujos de calor de la mezcla resultante en función del tipo de OPC empleado, así como del número, tipo y contenido de las mismas, deberán manifestarse también en diferencias en el desarrollo de su microestructura (composición de fase acuosa y fases sólidas, y desarrollo de propiedades físico-mecánicas y durables).

4.2. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland en la evolución de los procesos de hidratación de mezclas ternarias y su influencia en la formación y evolución de la microestructura.

El estudio sinérgico de las adiciones minerales y el OPC también se ha abordado a partir de la caracterización de la evolución de la fase acuosa y de las fases sólidas de las mezclas, desde los 2 días hasta 1 año de hidratación en el caso de las fases sólidas, y hasta los 2 años en el caso de la fase acuosa.

4.2.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de la composición química de la fase acuosa.

En este apartado se ha identificado la evolución de la fase acuosa de los poros con el tiempo de hidratación de las pastas de las distintas mezclas resaltando los efectos sinérgicos en los procesos de hidratación según el tipo de OPC y de adición incorporada.

Aunque se han considerado ambos tipos de OPC en el estudio para conocer la influencia de su composición, se ha profundizado más en el estudio de mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A (OPC-B). Los parámetros estudiados han sido la composición y el pH de la solución de los poros.

Evolución de la fase acuosa en las referencias sin adiciones minerales.

En primer lugar, se comparan los resultados de las pastas de referencia sin adiciones minerales (Tabla 19), medidos a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación en ambos casos, además de a 1 y 2 años de hidratación en el caso de REF-B.

Tabla 19. Comparación de la composición y del pH de la fase acuosa de REF-B (2, 7, 28, 90, 365 y 730 días de hidratación) y REF-A (2, 7, 28 y 90 días de hidratación).

Días	Muestra	Composición (mg/l)								pH PFE	
		K	Na	Na ₂ O _{eq}	Ca	Al	Si	S	OH _v	Electrodo	Valoración
2	REF-B	10647	1435	10389	313	0,12	0,18	309	2750	13,1	13,2
	REF-A	12719	1608	12267	184	6,23	6,02	229	6991	13,5	13,6
7	REF-B	11842	1705	11702	204	0,27	1,71	137	3102	13,2	13,3
	REF-A	18567	1646	16963	95	8,15	5,86	150	7125	13,5	13,6
28	REF-B	4947	1369	5773	290	0,37	1,11	38	2656	13,2	13,2
	REF-A	11992	1456	11486	109	1,99	2,04	449	7004	13,6	13,6
90	REF-B	2621	729	3063	322	0,39	3,26	20	1889	13,0	13,0
	REF-A	10448	960	9591	156	1,11	2,66	97	6647	13,6	13,6
365	REF-B	1703	786	2412	472	0,28	0,26	20	1303	12,8	12,9
730	REF-B	2175	531	2443	298	0,06	0,32	13	1796	13,0	13,0

OH_v: Concentración medida por valoración, PFE: Extraído por el método *Pore Fluid*

Expression.

Los elementos más mayoritarios en la fase acuosa son Na, K y Ca, junto con el OH⁻. El K es el elemento más abundante en la fase acuosa en todos los casos, lo cual concuerda con lo recogido en la Tabla 1 con diferentes tipos de OPC en la literatura [8, 10-13], aunque hay diferencias entre las referencias empleadas en el presente trabajo, puesto que el contenido en K en REF-A es superior, tanto al inicio, como pasados 28/90 días de hidratación, cuando además tiene lugar un descenso significativo en el contenido en K en REF-B. El contenido en Na es muy parejo en ambas pastas, por lo que el contenido equivalente de álcalis (Na₂O_{eq}) es superior en la fase acuosa de REF-A. Este mayor contenido en álcalis en la fase acuosa de REF-A favorece un pH mayor también, y se compensa con un menor contenido en Ca.

Como elementos minoritarios de las fases acuosas de REF-B y REF-A están el Al, el Si y el S. El contenido en Al es superior en REF-A, lo cual se asocia al mayor porcentaje de C₃A del OPC-A y por ello, hay una mayor cantidad de iones procedentes de su disolución. El contenido en Si es mayor en los primeros días de hidratación en REF-A a pesar de que el contenido inicial de este elemento en los anhidros C₃S y C₂S es muy similar en ambos OPC, lo que concuerda con una mayor reactividad inicial de OPC-A, es decir, con una disolución más rápida de C₃S y/o C₂S en REF-A. En cuanto al S (que está en la fase acuosa en forma de sulfatos), los valores más altos aparecen en las primeras horas de hidratación por la rápida disolución del yeso [53] que contienen los

OPC como regulador de fraguado. En el caso del REF-A los altos contenidos de S en la fase acuosa se mantienen durante un período de tiempo más prolongado, lo cual podría estar relacionado con una menor precipitación de fases hidratadas como la etringita.

En cuanto a las edades de hidratación a largo plazo medidas solo en REF-B, el contenido en álcalis prosigue su tendencia descendente con la edad. Respecto al contenido en Si y Al también sigue una tendencia descendente respecto a los 90 días de hidratación, probablemente como consecuencia de una mayor dificultad del agua para llegar a las zonas anhidras.

Evolución de la fase acuosa en presencia de adiciones minerales.

La composición y el pH de la fase acuosa de 30E6F-B y 30E6F-A a 2, 7, 28 y 90 (ambas pastas), y a 365 y 730 (30E6F-B) días de hidratación se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20. Comparación de la composición y del pH de la fase acuosa de 30E6F-B (2, 7, 28, 90, 365 y 730 días de hidratación) y 30E6F-A (2, 7, 28 y 90 días de hidratación).

Días	Muestra	Composición (mg/l)								pH PFE	
		K	Na	Na ₂ O _{eq}	Ca	Al	Si	S	OH _v	Electrodo	Valoración
2	30E6F-B	4541	1152	5158	338	0,22	0,00	23	2238	13,1	13,1
	30E6F-A	10095	848	9160	156	0,55	1,07	24	3647	13,4	13,3
7	30E6F-B	5160	1547	6183	349	0,30	0,00	32	2439	13,1	13,2
	30E6F-A	10992	1135	10259	100	1,09	1,88	45	3708	13,4	13,3
28	30E6F-B	3107	866	3634	399	0,21	0,74	24	2038	13,0	13,1
	30E6F-A	9330	1246	9088	194	1,22	1,60	29	3644	13,4	13,3
90	30E6F-B	2246	792	2851	407	0,40	0,46	36	1785	12,9	13,0
	30E6F-A	8443	1054	8126	176	1,11	1,56	67	3878	13,4	13,4
365	30E6F-B	2692	1026	3521	405	1,04	0,70	42	1902	12,9	13,0
730	30E6F-B	1791	424	1994	318	0,05	0,43	23	1785	13,0	13,0

OH_v: Concentración medida por valoración, PFE: Extraído por el método *Pore Fluid Expression*.

Al igual que en sus referencias, en las pastas ternarias los contenidos mayoritarios son de Na, K, Ca y OH⁻. El contenido en K es más elevado en la mezcla basada en el OPC-A que en OPC-B (como ocurría en las referencias), y en ambas mezclas ternarias los contenidos en K son menores que en sus respectivas referencias (Tabla 19). Lo mismo ocurre con el pH y el contenido total en álcalis, dado que no hay diferencias muy significativas en los contenidos de Na. El contenido en Ca es mayor en 30E6F-B que en

su homóloga, como ya ocurría entre REF-B y REF-A para compensar el contenido en álcalis,

Por su parte, el contenido en Al es mayor en 30E6F-A que en 30E6F-B. En cambio, respecto a sus respectivas referencias, el contenido de Al en 30E6F-A es menor que el de REF-A, mientras que el de 30E6F-B es mayor que el de REF-B. En la mezcla 30E6F-A, el Al podría reaccionar para formar compuestos como el monocarboaluminato o el hemicarbonato con preferencia o simultáneamente a los geles C-S-H (como se deduce en el punto 4.2.2 de estudio de fases sólidas). Esta diferencia también podría deberse a una disolución más lenta del C_3A , anhídrido más reactivo, de modo que se formarían menos productos de hidratación en las primeras edades de hidratación.

En cuanto al Si, es más abundante en 30E6F-A que en 30E6F-B, pero los valores de 30E6F-A son inferiores a los de su referencia (Tabla 19), principalmente en los primeros días de hidratación, lo cual podría relacionarse con una mayor incorporación de Si en los geles C-S-H de la mezcla ternaria y con una reactividad inicial más lenta de la mezcla ternaria que de REF-A.

El contenido en S es muy similar en ambas mezclas ternarias, pero estos valores son muy inferiores a los de sus referencias en los primeros días de hidratación, y estas diferencias tan significativas no pueden deberse únicamente al menor contenido en yeso que presentan las mezclas ternarias, por lo que otros factores como la alta relación Al_2O_3/SO_3 en las adiciones minerales deben influir.

Tras 1 y 2 años de hidratación, el contenido en álcalis de 30E6F-B es más estable que en el caso de REF-B, por lo que desaparecen las diferencias que había entre ambas mezclas, fundamentalmente en los primeros días de hidratación, y no solo en cuanto al contenido en álcalis, sino también en cuanto al Ca y el pH. Además, por lo general, el contenido en Si y S es superior en la mezcla ternaria que en REF-B a ambas edades de hidratación, que experimentan un aumento de contenido en comparación con los primeros días de hidratación. En el caso del Al, la mezcla ternaria muestra un incremento entre 90 días y 1 año, que podría asociarse a la reactividad de la ESC a estas edades de hidratación. A los 2 años el contenido en Al en la mezcla ternaria vuelve a descender, lo cual se puede asociar a la baja cantidad de material que está reaccionando a esa edad.

La incorporación de CV en las mezclas ternarias también afecta a la evolución de la hidratación y por tanto a su fase acuosa. La Tabla 21 recoge los resultados de la fase acuosa de 26E10C-B y 26C10E-A a 2, 7, 28 y 90 (ambas), y a 365 y 730 (26E10C-B) días de hidratación.

Tabla 21. Comparación de la composición y del pH de la fase acuosa de 26E10C-B (2, 7, 28, 90, 365 y 730 días de hidratación) y 26E10C-A (2, 7, 28 y 90 días de hidratación).

Días	Muestra	Composición (mg/l)								pH PFE	
		K	Na	Na ₂ O _{eq}	Ca	Al	Si	S	OH _v	Electrodo	Valoración
2	26E10C-B	4496	1165	5140	373	0,23	0,00	38	2329	13,0	13,1
	26E10C-A	9916	836	9002	198	0,84	2,19	26	3723	13,4	13,3
7	26E10C-B	3794	1078	4466	321	0,28	0,59	25	2329	13,1	13,1
	26E10C-A	10579	1122	9915	192	0,97	2,75	40	3302	13,4	13,3
28	26E10C-B	4567	1347	5442	511	0,57	0,64	29	1983	13,1	13,1
	26E10C-A	9333	1211	9044	216	0,99	1,51	46	3625	13,4	13,3
90	26E10C-B	2167	928	2971	236	0,82	2,78	79	1770	12,9	13,0
	26E10C-A	6549	886	6396	204	0,64	1,18	47	4044	13,4	13,4
365	26E10C-B	4913	1303	5658	308	3,10	2,88	68	2144	13,1	13,1
730	26E10C-B	2698	793	3212	280	0,31	0,98	34	2295	13,1	13,1

OH_v: Concentración medida por valoración, PFE: Extraído por el método *Pore Fluid Expression*.

Comparando estos resultados con los de las mezclas 30E6F-B y 30E6F-A (Tabla 20), se puede observar que la composición química de la fase acuosa es muy similar entre cada pareja de mezclas fabricadas con el mismo OPC. La diferencia más significativa radica en el contenido de Al a 90 días, pues mientras que en 30E6F-A el contenido sigue siendo claramente mayor que en 30E6F-B, en 26E10C-A el contenido es menor que en 26E10C-B a esa edad. Este hecho podría estar relacionado con una limitada reactividad de las CV en 26E10C-A. Además, el incremento de Al entre 90 días y 1 año de hidratación ya observado en 30E6F-B (Tabla 20), es más significativo en 26E10C-B que en la propia 30E6F-B, ya que tanto la ESC como las CV, que además tienen una reactividad más tardía, pueden liberar Al en 26E10C-B a esas edades.

Para completar el estudio de la influencia de la incorporación de adiciones minerales a la hidratación, se analizaron otras formulaciones basadas en OPC-B. En primer lugar, en la Tabla 22 se exponen los resultados obtenidos en mezclas binarias basadas en OPC-B

(6F-B y 36E-B) junto con los de REF-B y 30E6F-B para facilitar comparaciones entre ellos.

Tabla 22. Comparación de la composición y del pH de la fase acuosa de REF-B, 30E6F-B, 36E-B (2, 7, 28 y 90 días de hidratación), y 6F-B (2 y 7 días de hidratación).

Días	Muestra	Composición (mg/l)								pH PFE	
		K	Na	Na ₂ O _{eq}	Ca	Al	Si	S	OH _v	Electrodo	Valoración
2	REF-B	10647	1435	10389	313	0,12	0,18	309	2750	13,1	13,2
	30E6F-B	4541	1152	5158	338	0,22	0,00	23	2238	13,1	13,1
	6F-B	7043	842	6728	434	0,05	0,42	197	2125	13,1	13,1
	36E-B	3675	731	3904	473	-	0,35	49	2490	13,1	13,2
7	REF-B	11842	1705	11702	204	0,27	1,71	137	3102	13,2	13,3
	30E6F-B	5160	1547	6183	349	0,30	0,00	32	2439	13,1	13,2
	6F-B	7746	915	7385	227	0,22	0,47	52	2318	13,1	13,1
	36E-B	3589	1038	4249	442	0,18	0,45	15	2493	13,2	13,2
28	REF-B	4947	1369	5773	290	0,37	1,11	38	2656	13,2	13,2
	30E6F-B	3107	866	3634	399	0,21	0,74	24	2038	13,0	13,1
	36E-B	3815	1157	4589	496	0,48	0,62	21	2580	13,1	13,2
90	REF-B	2621	729	3063	322	0,39	3,26	20	1785	13,0	13,0
	30E6F-B	2246	792	2851	407	0,40	0,46	36	1700	12,9	13,0
	36E-B	3206	909	3771	435	0,54	0,53	24	2497	13,1	13,2

OH_v: Concentración medida por valoración, PFE: Extraído por el método *Pore Fluid Expression*.

La mezcla binaria con FC solo se estudió a 2 y 7 días de hidratación por ser una adición poco reactiva y por ser a estas edades iniciales de hidratación cuando más efecto puede tener sobre la fase acuosa al incentivar la hidratación inicial del clinker del OPC, como se deduce también de los resultados de otros autores recogidos en la Tabla 5 [10]. Por lo general, la mezcla 6F-B mantiene muy constantes los contenidos entre ambas edades, salvo en el caso del Ca, que baja a 7 días para compensar la ligera subida de álcalis, y salvo en el caso del S que sufre una bajada muy importante de 2 a 7 días, como ocurre en la referencia sin adiciones. La bajada de álcalis, pH y S, y la subida de Ca que presenta en comparación con REF-B, es inferior a la que muestran 30E6F-B y 26E10C-B. Por el contrario, las mezclas ternarias a las mismas edades de hidratación poseen mayor contenido de Al en composición que REF-B, mientras que 6F-B posee un menor contenido. Esto puede deberse a la escasa reactividad asociada al FC, que favorece menos la liberación de Al a la fase acuosa de la mezcla a pesar de tener un mayor contenido de Al₂O₃ que el OPC-B en la composición inicial (Tabla 9).

En la mezcla binaria con ESC, los contenidos en la fase acuosa son muy constantes en las distintas edades de hidratación y muy similares a lo de la mezcla ternaria 30E6F-B, produciéndose también una reducción en el contenido de álcalis y del pH respecto a la referencia [55]. Las principales diferencias radican en la ausencia de Al y en el mayor contenido en Ca en la mezcla binaria.

Finalmente se analizan las formulaciones ternarias desarrolladas solo con OPC-B (10E26C-B y 26C10F-B) en la Tabla 23 a 2, 7, 28, 90, 365 y 730 días de hidratación.

Tabla 23. Comparación de la composición y del pH de la fase acuosa de 10E26C-B y 26C10F-B (2, 7, 28, 90, 365 y 730 días de hidratación).

Días	Muestra	Composición (mg/l)								pH PFE	
		K	Na	Na ₂ O _{eq}	Ca	Al	Si	S	OH _v	Electrodo	Valoración
2	10E26C-B	3735	976	4282	369	0,15	0,56	33	2263	13,0	13,1
	26C10F-B	4322	1055	4854	334	0,12	0,39	39	2174	13,1	13,1
7	10E26C-B	4720	1181	5340	378	0,28	0,59	27	2329	13,2	13,1
	26C10F-B	3512	880	3975	297	0,19	0,37	13	2193	13,2	13,1
28	10E26C-B	3433	883	3917	410	0,17	1,63	22	2136	13,1	13,1
	26C10F-B	3214	782	3606	510	0,14	1,26	30	1689	13,0	13,0
90	10E26C-B	3089	692	3386	207	0,64	1,38	45	1411	12,8	12,9
	26C10F-B	2068	465	2269	326	0,37	0,96	36	1264	12,8	12,9
365	10E26C-B	4843	935	5106	300	2,61	2,03	32	1915	12,9	13,1
	26C10F-B	3870	742	4074	300	3,45	1,97	19	1757	12,9	13,0
730	10E26C-B	3477	662	3654	201	0,37	2,06	17	2144	13,1	13,1
	26C10F-B	2845	594	3060	278	1,36	2,06	9	2191	13,1	13,1

OH_v: Concentración medida por valoración, PFE: Extraído por el método *Pore Fluid Expression*.

Por lo general, se observan unos resultados muy similares a los que presentan las mezclas ternarias basadas en OPC-B (30E6F-B y 26E10C-B) analizadas en las Tablas 20 y 21, como el menor pH y contenido en álcalis, excepto a edades muy avanzadas de hidratación, en comparación con la referencia. La diferencia más significativa entre estas mezclas ternarias y 30E6F-B y 26E10C-B está en el contenido inicial de Si, al ser mucho menor en estas últimas. Esto puede deberse a una mayor generación inicial de productos de hidratación en 30E6F-B y 26E10C-B (principalmente geles C-S-H) que consuman todo el Si disuelto, a diferencia de lo que ocurre en 10E26C-B y 26C10F-B, debido a que presentan un mayor contenido en CV y un menor o nulo contenido en ESC. Además, estas mezclas presentan un contenido inicial en Al inferior al de 30E6F-

B y 26E10C-B, debido probablemente al menor contenido en ESC, pues las CV y el FC apenas han reaccionado y por tanto, apenas han liberado Al a esas edades.

A modo de resumen del estudio de la fase acuosa, se puede destacar que:

- En todos los casos, independientemente del tipo de OPC empleado y de las adiciones minerales incorporadas, los elementos predominantes son K, Na, Ca y OH⁻, aunque el tipo de OPC y de adiciones minerales empleadas van a producir algunos cambios significativos.
- La pasta REF-B presenta un menor contenido en álcalis, pH, Al y Si que REF-A, y un mayor contenido en Ca. Además, el alto contenido inicial en S de ambas, permanece durante más tiempo en REF-A.
- En ambas referencias, la inclusión de ESC + FC (o la inclusión única de ESC, al menos en el caso del OPC-B) reduce el contenido en álcalis, Si y S, y el valor del pH. En el caso de la mezcla 30E6F-A, también se reduce el contenido en Al, y el de Si de manera más significativa que en 30E6F-B (respecto a sus respectivas referencias), los cuáles probablemente se estarán incorporando en mayor cantidad en sus diferentes productos de hidratación.
- La inclusión de ESC + CV induce a unos cambios similares a los que conduce la inclusión de ESC + FC con ambos OPC, aunque destaca el menor contenido en Al a 90 días de hidratación en 26E10C-A que en 26E10C-B, que podría estar relacionado con una limitada reactividad de las CV cuando son mezcladas con el OPC-A.
- Por su parte, el efecto más significativo de sustituir OPC-B por FC en un 6% en el inicio de la hidratación es la reducción del contenido de S, lo cual ocurre también en el resto de mezclas analizadas, independientemente del OPC y de las adiciones minerales.

4.2.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las fases sólidas en la hidratación.

En este apartado se muestran las modificaciones generadas por la acción conjunta de las adiciones minerales y el OPC en la formación y evolución de fases hidratadas en las pastas de material base cemento en función del OPC empleado. Los resultados

obtenidos se agrupan según la técnica de caracterización empleada: difracción de rayos X (DRX); análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG); microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (BSEM-EDX); y espectroscopía de infrarrojo medio (FT-MIR). Aunque a lo largo del apartado se ha hecho especial hincapié en la comparación entre mezclas homólogas basadas en distinto OPC, en el caso de las mezclas basadas en OPC-B, el estudio ha sido más exhaustivo, abarcando más edades de hidratación e involucrando a más formulaciones con adiciones minerales.

Difracción de rayos X (DRX).

A través de la difracción de rayos X (DRX) se identificaron las principales fases cristalinas, y su evolución en el tiempo en las pastas formuladas.

Primeramente, se analizan las pastas de referencia fabricadas con ambos OPC para establecer diferencias entre ellas. En este sentido, la Figura 31 muestra los difractogramas de REF-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días, y la Figura 32 los de REF-A a 2 y 90 días de hidratación.

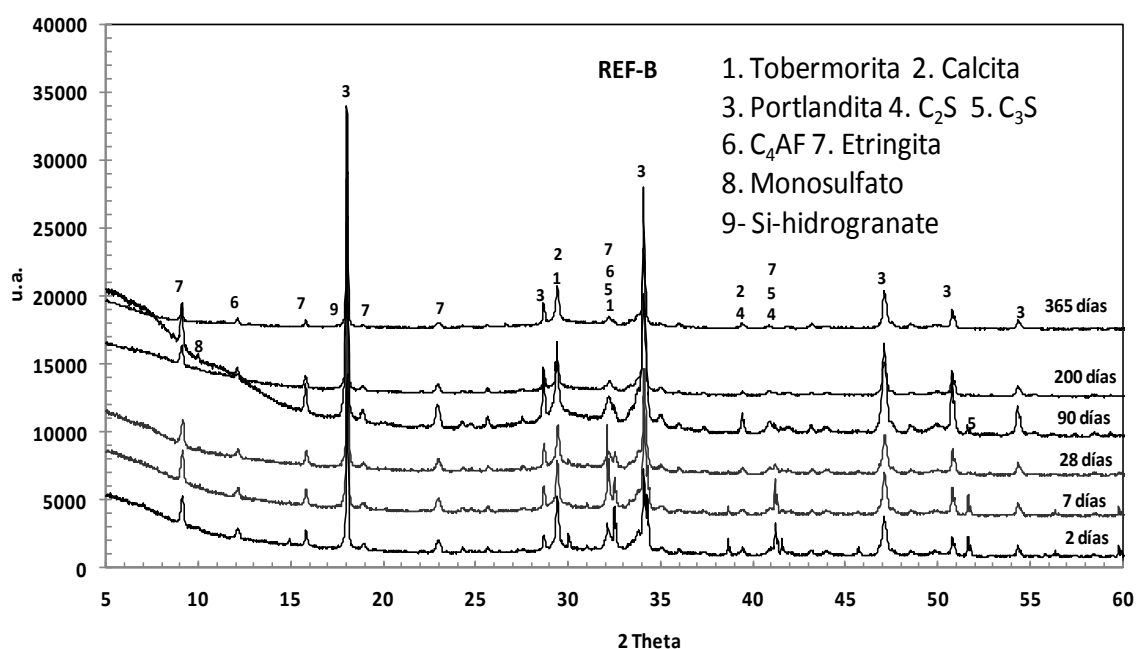


Figura 31. Difractogramas de REF-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación.

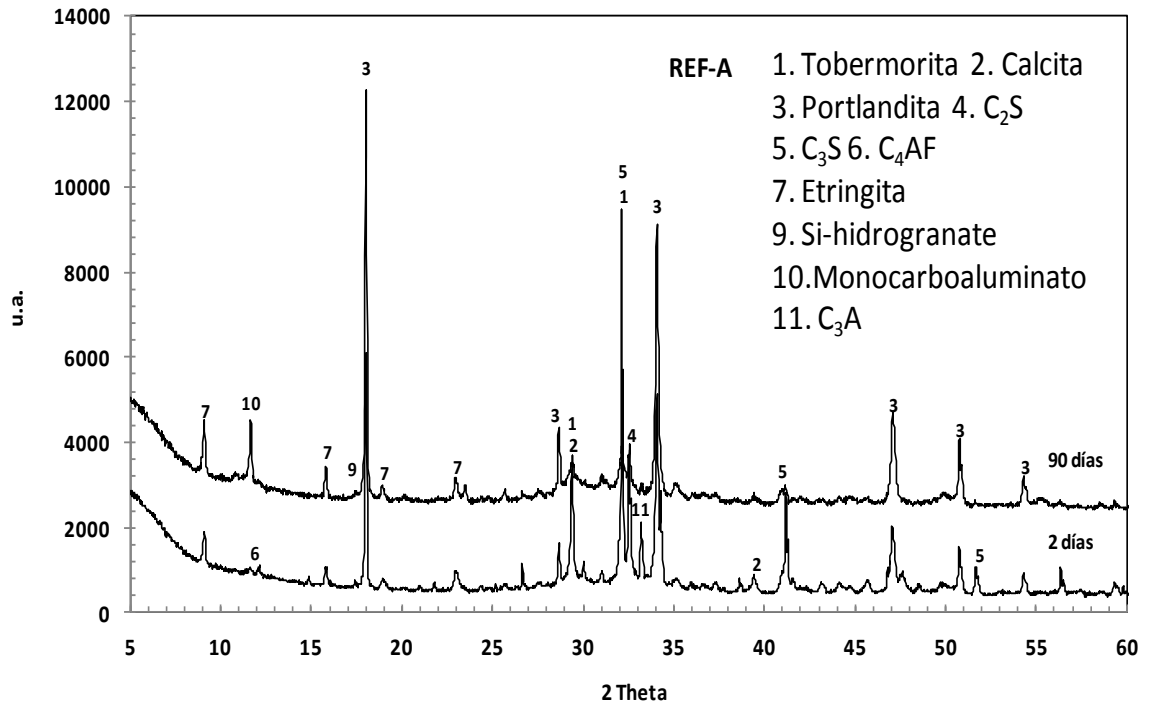


Figura 32. Difractogramas de REF-A a 2 y 90 días de hidratación.

Los principales productos de hidratación identificados en ambos casos, tanto a 2 como a 90 días de hidratación, son la portlandita, la etringita, el Si-hidrogranate y los silicatos cálcicos hidratados (C-S-H), los cuáles, a pesar de ser en su mayoría geles amorfos, pueden presentar algunas estructuras semicristalinas, y en este caso, se pueden identificar estructuras tipo tobermorita con una relación entre los óxidos de Ca y de Si (relación C/S) superiores a 1,5. La identificación del Si-hidrogranate debe indicar que es una fase muy presente en las pastas, pues se trata de un compuesto que para poder ser detectado mejor por DRX sería necesario un pretratamiento de la pasta con una disolución selectiva SAM (ácido salicílico/metanol) para eliminar las fases principales de la pasta [146], cuyas señales de identificación se solapan parcialmente con la del Si-hidrogranate (como es el caso de la portlandita, como se puede ver en la Figura 31 y siguientes), ensayo que no se ha realizado en el presente estudio. En cuanto a las principales diferencias entre ambas pastas, a 90 días de hidratación, se forma monocarboaluminato en REF-A, mientras que en REF-B se forma monosulfato, lo cual puede deberse a la mayor disponibilidad de Al en la primera, cuya fase acuosa se vio que era más rica en este elemento que la de REF-B (Tabla 19), lo que unido al carbonato cálcico (presente en la composición de los OPC), favorece la formación de este compuesto después de un periodo de hidratación suficiente. A 90 días de

hidratación, el anhidro C_4AF solo se detecta en REF-B, por lo que es posible que haya una mayor reactividad inicial del mismo en REF-A, aunque hay que tener en cuenta también que este anhidro es más abundante en OPC-B que en OPC-A (15% frente a 7% en composición).

En cuanto a las edades de hidratación adicionales medidas en REF-B, cabe destacar que el monosulfato, que no se identifica a 2 días pero sí a 90 días de hidratación, tampoco se identifica claramente a otras edades más cortas (7 y 28 días) o más avanzadas de hidratación (200 y 365 días de hidratación) en REF-B, por lo que posiblemente sea una fase poco abundante y termodinámicamente inestable en esta pasta. Los anhidros van perdiendo intensidad con el paso del tiempo pero siguen identificándose, aunque con intensidades muy bajas, a 365 días, salvo en el caso del C_3A , cuya rápida reactividad inicial y bajo contenido en OPC-B causa que no se identifique en ninguna de las edades estudiadas de REF-B.

La incorporación de ESC + FC al OPC se analiza a través de los difractogramas de 30E6F-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación (Figura 33) y de 30E6F-A (Figura 34) a 2 y 90 días de hidratación.

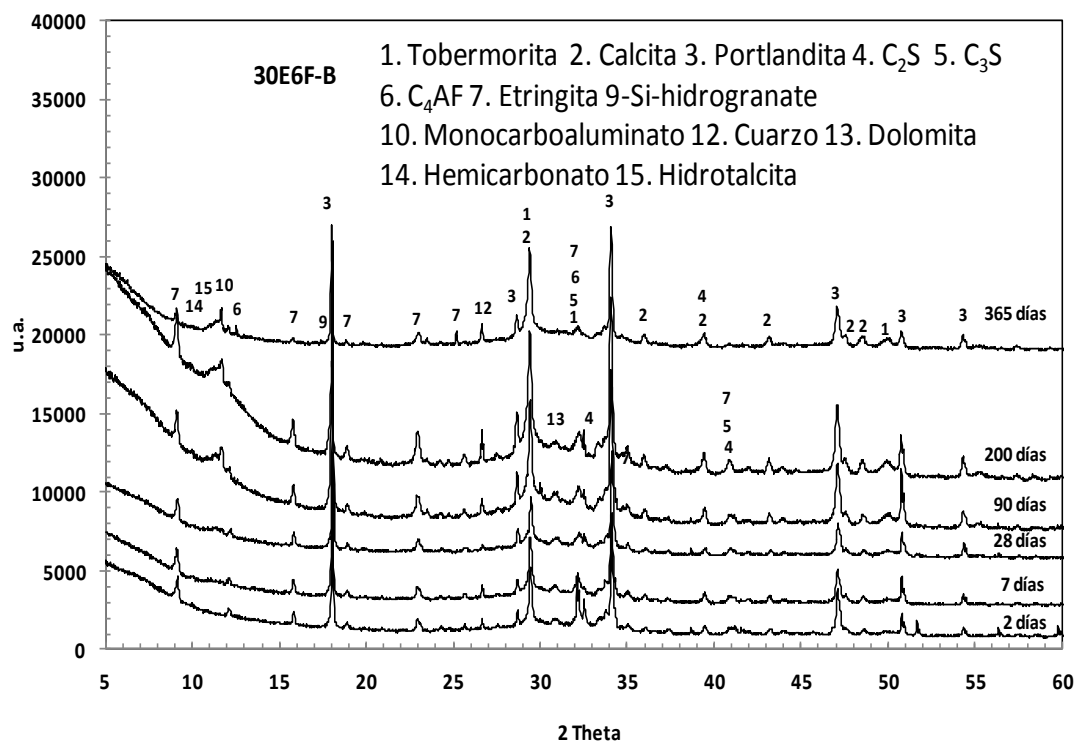


Figura 33. Difractogramas de 30E6F-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación.

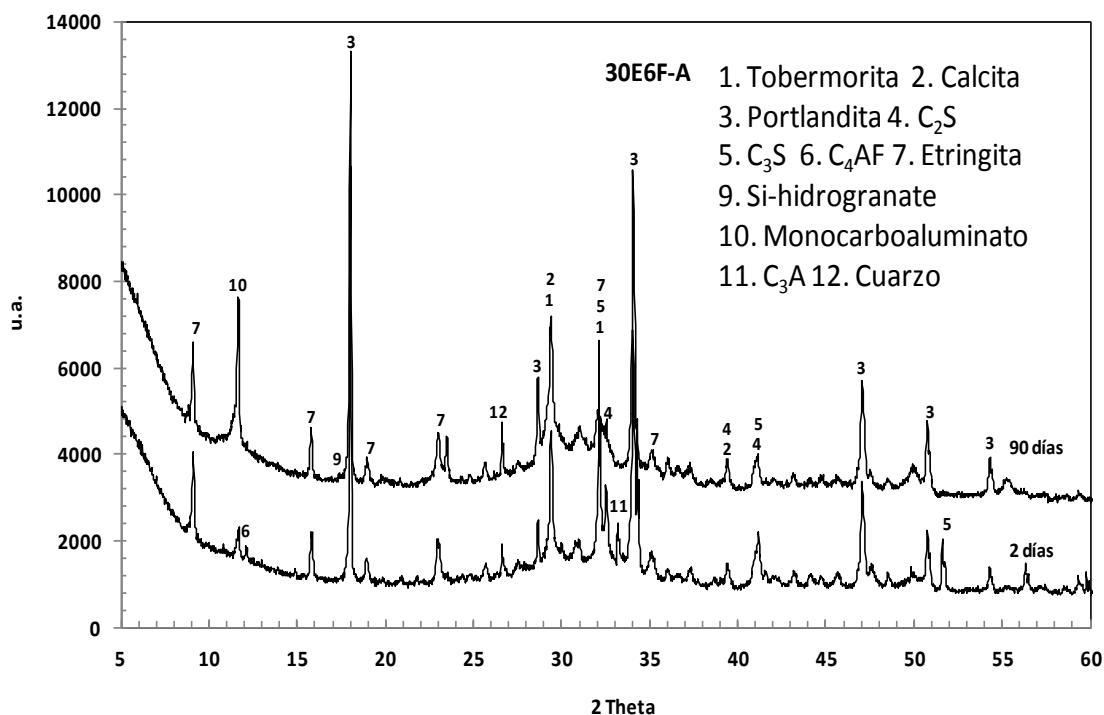


Figura 34. Difractogramas de 30E6F-A a 2 y 90 días de hidratación.

La comparación entre REF-B y 30E6F-B permite ver que mientras que a 2 días de hidratación no hay diferencias significativas en cuanto a las fases cristalinas presentes en ambas pastas, a 90 días de hidratación en 30E6F-B se identifican monocarboaluminato, hemicarbonato e hidrotalcita en lugar del monosulfato detectado a esa misma edad en REF-B (Figura 31). En 30E6F-B a 200 y 365 días, también se identifican monocarboaluminato, hemicarbonato e hidrotalcita. Estas diferencias se asocian con el hecho de que en 30E6F-B el carbonato cálcico (que procede de la adición de FC y del propio OPC-B) reacciona con las fases ricas en Al (con la contribución de la ESC por su alto contenido en fases alumínicas) [8, 147], mientras que en REF-B, tanto el contenido en carbonato cálcico como el de Al disponible es mucho menor. El monosulfato, presente a esa edad de hidratación en REF-B, es menos estable en presencia de carbonato cálcico, y en su lugar, se forma monocarboaluminato, junto con otros hidratos de Al como el hemicarbonato en 30E6F-B. El monocarboaluminato promueve la estabilización de la etringita, lo cual incrementa el volumen de productos de hidratación formados debido a su baja densidad [8]. Este fenómeno concuerda con la comparación de la evolución de la relación S/Al en la fase acuosa de REF-B y 30E6F-B en los primeros 90 días de hidratación (Tablas 19 y 20), ya que un descenso en esta relación causa la descomposición de más etringita en monosulfato después de que el

sulfato se agote [10], lo cual es muy significativo en REF-B, pero no se detecta en 30E6F-B, como se puede ver en la Tabla 24

Tabla 24. Evolución de la relación S/Al en la fase acuosa de REF-B y 30E6F-B entre 2 y 90 días de hidratación.

S/Al	Días			
Muestra	2	7	28	90
REF-B	2575	517	103	50
30E6F-B	102	108	112	90

En cuanto a la comparación entre REF-A y 30E6F-A, el monocarboaluminato se ha identificado en ambos, pero en REF-A (Figura 32) solo a 90 días de hidratación, mientras que en 30E6F-A también aparece a 2 días, presumiblemente gracias al aporte de Al y del carbonato cálcico por parte de las adiciones.

En cuanto a la comparación entre ambas mezclas ternarias, ni el hemicarbonato ni la hidrotalcita identificados en 30E6F-B se observan en 30E6F-A. Las diferencias entre ambas mezclas se pueden relacionar con que posiblemente la temprana formación de monocarboaluminato en 30E6F-A pueda limitar el efecto de este hidrato en la estabilización de la etringita. Por último, al igual que ocurre en las referencias, el anhidro C_4AF solo se detecta a 90 días de hidratación en la mezcla basada en el cemento bajo en álcalis y C_3A .

La adición de ESC + CV también ha sido estudiada a través de los difractogramas de 26E10C-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación (Figura 35) y 26E10C-A (Figura 36) a 2 y 90 días de hidratación.

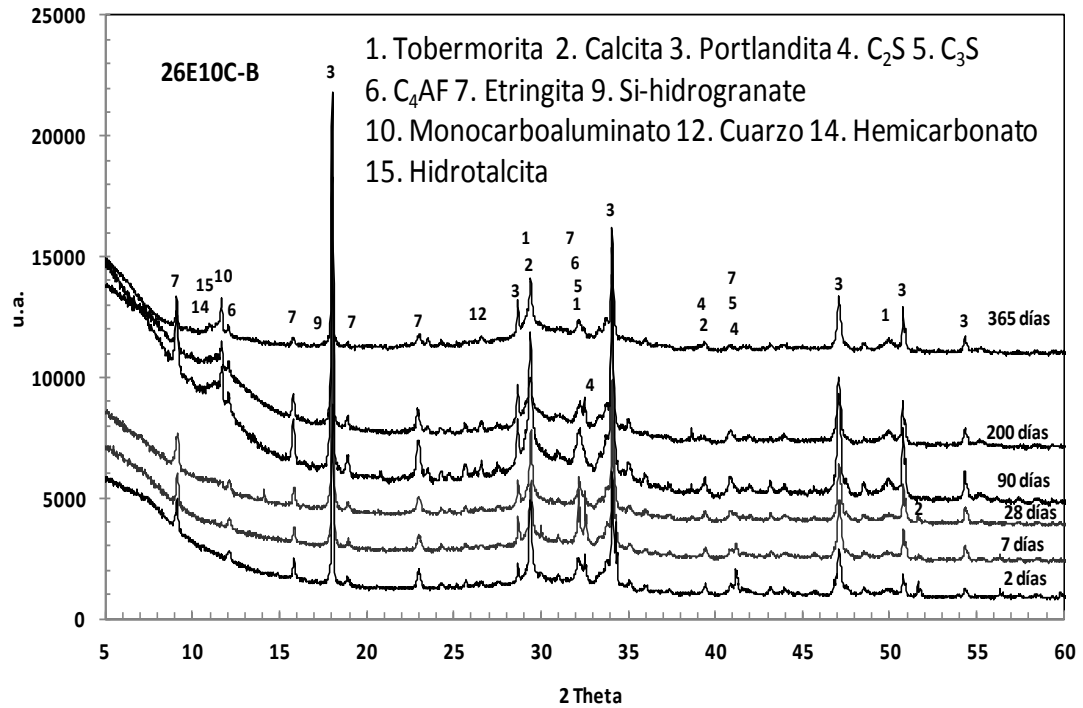


Figura 35. Difractogramas de 26E10C-B a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días de hidratación.

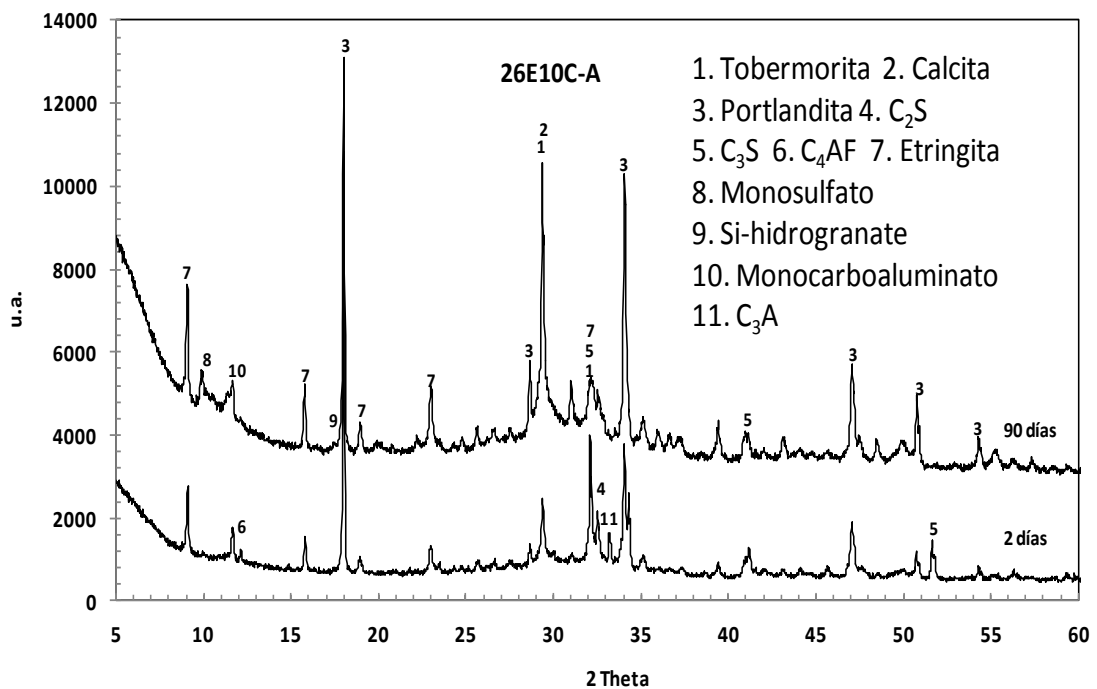


Figura 36. Difractogramas de 26E10C-A a 2 y 90 días de hidratación.

Las principal diferencia entre estas mezclas y las formuladas con ESC y FC (Figuras 33 y 34) es la formación de monosulfato (aunque de una manera poco abundante e inestable como ocurría en REF-B (Figura 31)) a 90 días de hidratación en 26E10C-A (lo

cual no ocurre ni en 26E10C-B ni en 30E6F-A). Esta diferencia entre las mezclas basadas en OPC-A podría estar relacionada con un mayor volumen de hidratos estables en 30E6F-A que en 26E10C-A. Este hecho concuerda también con la menor reactividad de las CV frente a la ESC, puesto que 26E10C-A tiene menor contenido en ESC que 30E6F-A. De hecho, el Al de las CV puede participar en la formación de carbonatos de aluminio hidratados. Por tanto, la temprana formación de monocarboaluminato en 26E10C-A (no observada en su homóloga 26E10C-B), debida al mayor contenido en Al en OPC-A que en OPC-B, puede limitar la formación posterior de este hidrato por el Al liberado por las CV o porque el liberado por la hidratación de la ESC no sea suficiente. Esto explicaría el menor contenido en Al en la fase acuosa de 26E10C-A con respecto a la de 30E6F-A salvo a 2 días de hidratación (Tablas 20 y 21). Por lo tanto, las pequeñas diferencias observadas en las fases acuosas entre las mezclas basadas en el mismo OPC a estas edades de hidratación, están asociadas a diferencias significativas en las fases sólidas de la microestructura de las mismas, al menos, en cuanto a la formación, evolución y desaparición de las fases cristalinas presentes en ella.

En 26E10C-B, las edades de hidratación adicionales (7, 28, 200 y 365 días) medidas muestran también la presencia de monocarboaluminato, hemicarbonato e hidrotalcita, y la ausencia de monosulfato.

Otra formulación basada en el cemento bajo en álcalis y C_3A caracterizada por DRX es 10E26C-B. La Figura 37 muestra sus difractogramas a las distintas edades de estudio (2, 7, 28, 90 y 200 días de hidratación).

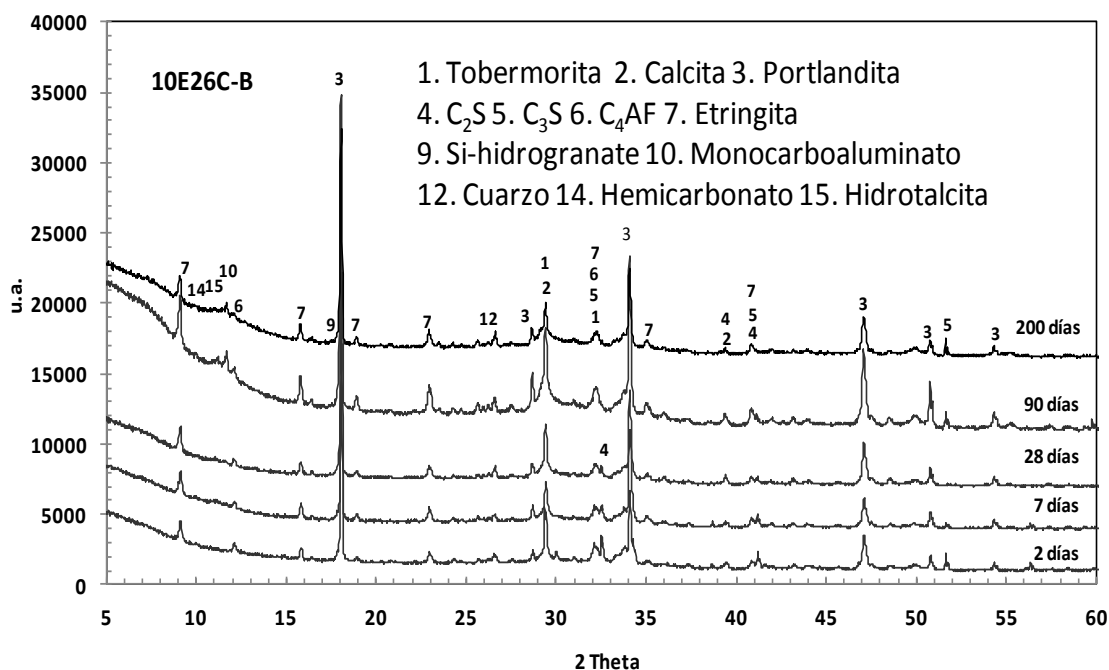


Figura 37. Difractogramas de 10E26C-B a 2, 7, 28, 90 y 200 días de hidratación.

Por lo general, los difractogramas de la mezcla ternaria 10E26C-B son muy similares a los de 26E10C-B (Figura 35). De hecho, son dos pastas muy similares en composición, pues ambas tienen el mismo OPC (y en la misma cantidad) y las mismas adiciones minerales, solo varían entre sí en la proporción en las que se encuentran estas adiciones. Las mismas fases son identificadas en ambas pastas, sin embargo, se observan pequeñas diferencias en cuanto a la intensidad de los picos. Lo más llamativo, es la menor intensidad en 10E26C-B en los picos relativos al monocarboaluminato, hemicarbonato e hidrotalcita, si bien se detectan a partir de la misma edad de hidratación (90 días) que en 26E10C-B. Como se ha comentado, la formación de estos compuestos está muy ligada a la disponibilidad de Al, y la menor reactividad de las CV frente a la ESC puede explicar estas diferencias entre ambas. De hecho, comparando la fase acuosa de ambas mezclas (Tablas 21 y 23), no se observan diferencias importantes con respecto a la cantidad de Al, lo cual puede deberse a que aunque haya más Al (o al menos a edades más cortas) liberado en la mezcla 26E10C-B, este Al reaccione más en esta pasta que en 10E26C-B para formar compuestos como el monocarboaluminato, el hemicarbonato o la hidrotalcita.

Por último, la adición de CV + FC también ha sido estudiada. La Figura 38 muestra los difractogramas de 26C10F-B a 2, 7, 28, 90 y 200 días de hidratación.

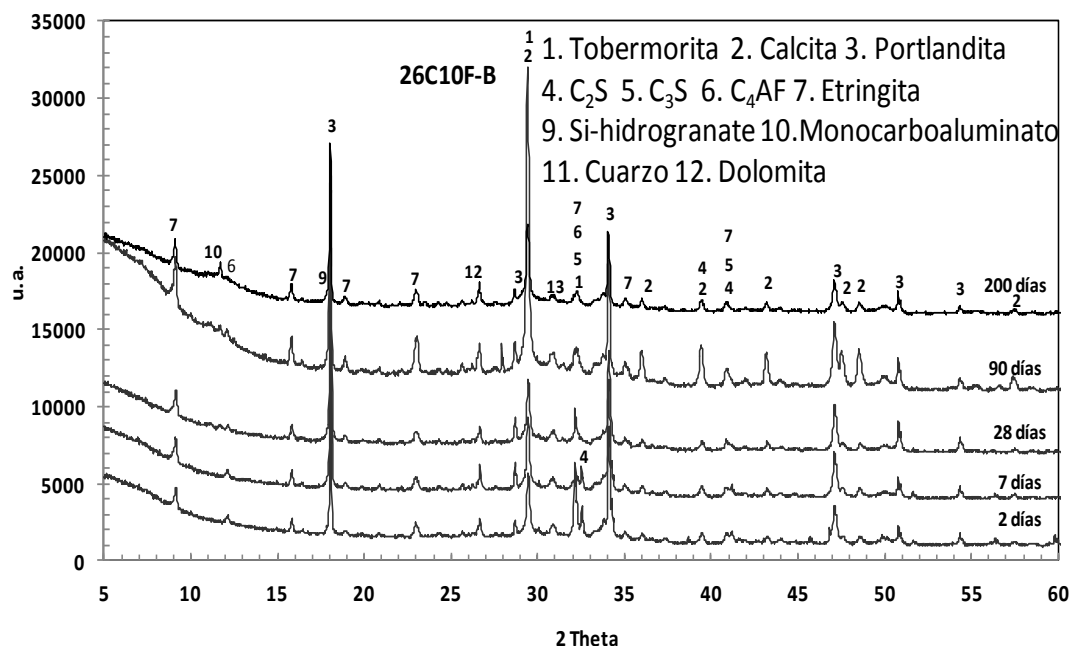


Figura 38. Difractogramas de 26C10F-B a 2, 7, 28, 90 y 200 días de hidratación.

En los difractogramas de 26C10F-B, al contrario que en los del resto de mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A , no se identifican claramente ni el hemicarbonato ni la hidrotalcita, si bien, a 90 y a 200 días de hidratación se observan irregularidades en torno al valor de 2θ donde se identifican, por lo que posiblemente sean unas fases presentes a esas edades, aunque en bajos contenidos. Lo mismo ocurre a 90 días de hidratación con el monocarboaluminato, si bien a 200 días ya se identifica un pico mucho más nítido. Todo esto puede deberse, de nuevo, a que la formación de estos compuestos está ligada a la disponibilidad de Al, y en esta mezcla ternaria, la ausencia de ESC lleva a una disponibilidad menor de Al, o al menos mucho más tardía que en el resto de mezclas ternarias de este tipo (30E6F-B, 26E10C-B y 10E26C-B). Por ello, a pesar de su alto contenido en carbonato cálcico por la adición de FC, la reactividad entre éste y el Al es más tardía, y por tanto, también lo es la formación de estos productos hidratados, como se observa claramente en el caso del monocarboaluminato.

A modo de resumen respecto a la formación de fases cristalinas en la hidratación en mezclas con y sin adiciones minerales, en la Tabla 25 se recogen las fases identificadas en cada pasta en las diferentes edades medidas por DRX. Además, se ha estimado semicuantitativamente cada fase según la relación entre el pico principal de la fase mayoritaria en cada pasta y el pico principal de cada fase en cada caso (XXX: >50%,

XX: 25-50%, X: <25%). La tobermorita (geles C-S-H) ha sido excluida, ya que por su baja cristalinidad, sus valores serían infravalorados en este análisis, cuando es una fase predominante en todas las pastas y a todas las edades analizadas.

Tabla 25. Composición mineralógica de las pastas según la información de los DRX.

Muestra	REF-B						REF-A	
Edad (Días)	2	7	28	90	200	365	2	90
Calcita	X	X	X	X	X	X	X	X
Portlandita	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
C ₂ S	X	X	X	X	X	X	XX	X
C ₃ S	X	X	X	X	X	X	XX	X
C ₄ AF	X	X	X	X	X	X	X	-
Etringita	X	X	X	X	X	X	X	X
Monosulfato	-	-	-	-	-	X	-	-
Si-hidrogranate	X	X	X	X	X	X	X	X
Monocarboaluminato	-	-	-	-	-	-	-	X
C ₃ A	-	-	-	-	-	-	X	-
Cuarzo	-	-	-	-	-	-	-	-
Dolomita	-	-	-	-	-	-	-	-
Hemicarbonato	-	-	-	-	-	-	-	-
Hidrotalcita	-	-	-	-	-	-	-	-
Muestra	30E6F-B						30E6F-A	
Edad (Días)	2	7	28	90	200	365	2	90
Calcita	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX	XX
Portlandita	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
C ₂ S	X	X	X	X	X	X	X	X
C ₃ S	XX	X	X	X	X	X	XX	X
C ₄ AF	X	X	X	X	X	X	X	-
Etringita	X	X	X	X	X	X	X	X
Si-hidrogranate	X	X	X	X	X	X	X	X
Monosulfato	-	-	-	-	-	-	-	-
Monocarboaluminato	-	-	-	X	X	X	X	XX
C ₃ A	-	-	-	-	-	-	X	-
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X	X
Dolomita	X	X	X	X	X	-	-	-
Hemicarbonato	-	-	-	X	X	X	-	-
Hidrotalcita	-	-	-	X	X	X	-	-
Muestra	26E10C-B						26E10C-A	
Edad (Días)	2	7	28	90	200	365	2	90
Calcita	X	X	X	X	X	X	X	X
Portlandita	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX

C ₂ S	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
C ₃ S	X	X	X	X	X	X	XX	X		
C ₄ AF	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Etringita	X	X	X	X	X	X	X	XX		
Monosulfato	-	-	-	-	-	-	-	X		
Si-hidrogranate	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Monocarboaluminato	-	-	-	X	X	X	X	X	X	
C ₃ A	-	-	-	-	-	-	X	X		
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	-	-		
Dolomita	-	-	-	-	-	-	-	-		
Hemicarbonato	-	-	-	X	X	X	-	-		
Hidrotalciita	-	-	-	X	X	X	-	-		
Muestra	10E26C-B					26C10F-B				
Edad (Días)	2	7	28	90	200	2	7	28	90	200
Calcita	X	X	X	X	X	XX	XX	X	XX	XX
Portlandita	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX
C ₂ S	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
C ₃ S	X	X	X	X	X	XX	X	X	X	X
C ₄ AF	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Etringita	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Monosulfato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si-hidrogranate	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Monocarboaluminato	-	-	-	X	X	-	-	-	X	X
C ₃ A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dolomita	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X
Hemicarbonato	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-
Hidrotalciita	-	-	-	X	X	-	-	-	-	-

XXX: >50%, XX: 25-50%, X: <25%.

En todos los casos, la portlandita (además de los geles C-S-H) es la fase predominante según las estimaciones realizadas en base a los difractogramas, con picos con una intensidad mucho mayor al del resto de productos de hidratación y fases anhidras. En la Tabla 25 también se observa como la combinación de OPC-A más adiciones minerales promueve la formación más temprana y en mayor cantidad de monocarboaluminato.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG).

Una vez identificadas y analizadas las principales fases cristalinas presentes en las pastas de las mezclas ternarias con ambos tipos de OPC a través de los DRX, se va a proceder a evaluar la estabilidad térmica de las mismas con el fin de avanzar en la evolución de los productos de hidratación formados en las pastas de las mezclas. Para

ello, se realizaron ensayos de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG). Los resultados de ATD se usan para identificar las regiones de temperatura con picos endotérmicos, mientras que los TG para cuantificar las pérdidas de masa asociadas a esos picos endotérmicos. En realidad, con el propio TG, más en concreto, con su derivada (dTG), se pueden identificar también las regiones endotérmicas del ATD, y de hecho, con más claridad. Por ello, en el caso de REF-B se muestran las dos figuras, pero en el resto de casos se expone directamente el dTG correspondiente. Primeramente, se muestran las formulaciones de referencia fabricadas con ambos OPC para establecer diferencias entre ellas. Se muestran los ATD (Figura 39) y los dTG (Figura 40) de REF-B, y los dTG de REF-A (Figura 41) a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

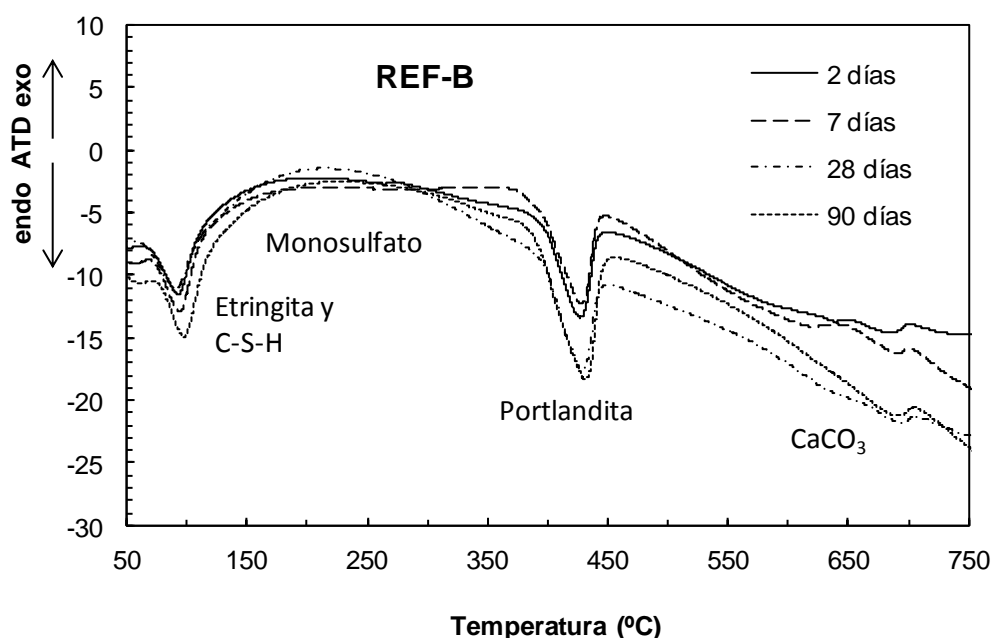


Figura 39. ATDs de REF-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

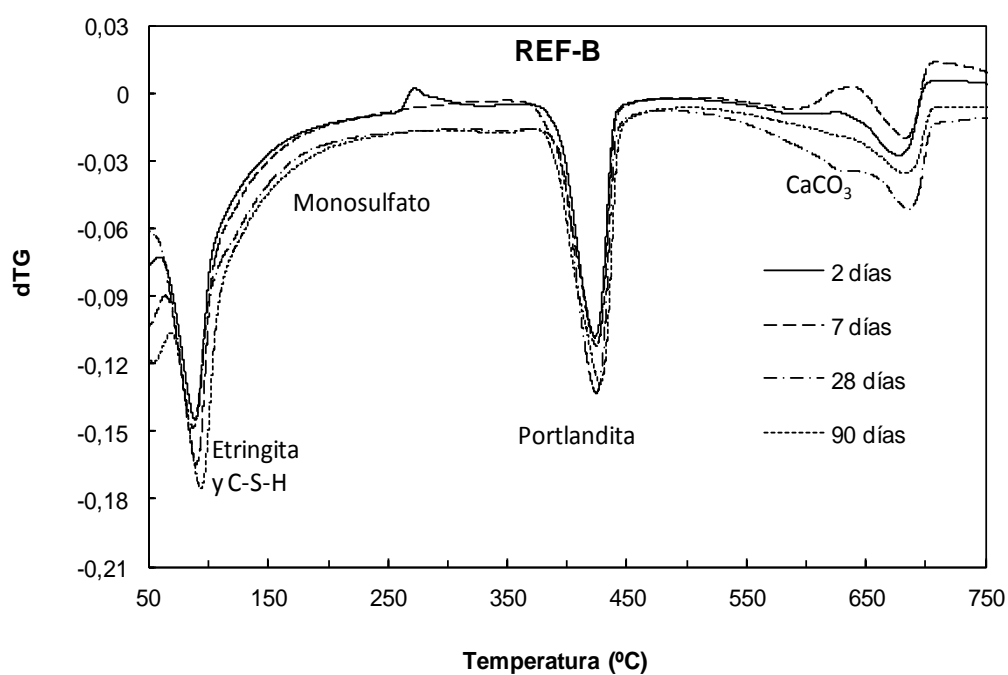


Figura 40. dTGs de REF-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

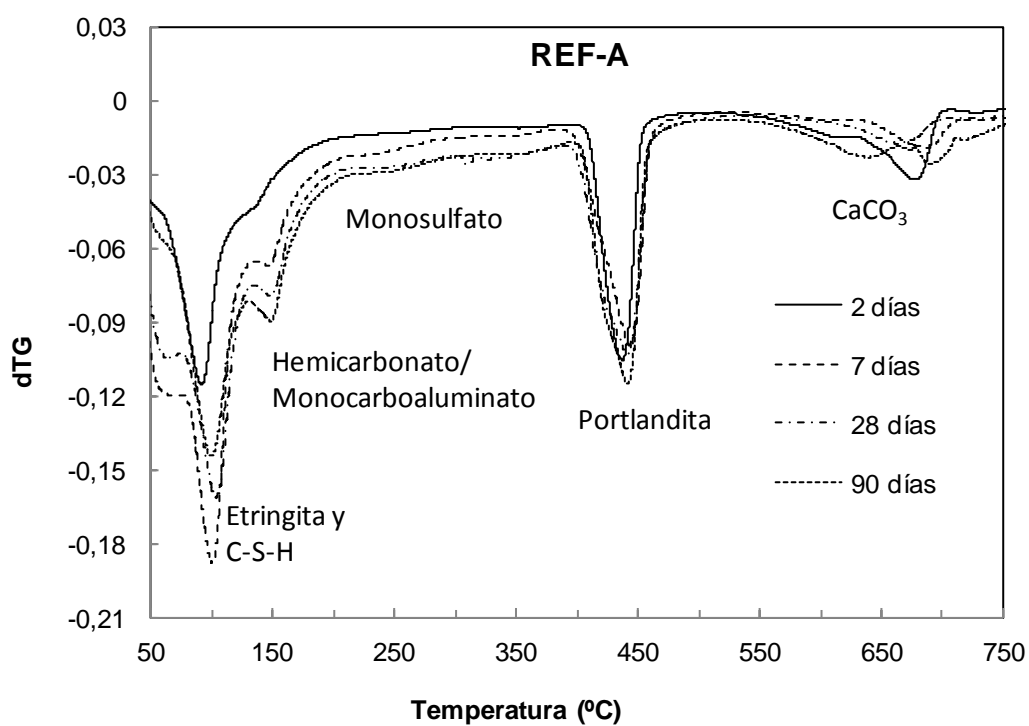


Figura 41. dTGs de REF-A a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

En la referencia basada en el OPC bajo en álcalis y C_3A (REF-B), se observan tres regiones principales de pérdida de masa. La primera de ellas aparece hasta unos 350°C y

se corresponde fundamentalmente con la deshidratación principal de los geles C-S-H, los cuales sufren deshidratación en un intervalo amplio de temperaturas, pero también tiene lugar la deshidratación de otros productos de hidratación como la etringita [148, 149]. La segunda región con importante pérdida de masa aparece entre 400 y 500°C y se debe a la deshidratación de la portlandita [148, 149]. Y la última región aparece entre 650 y 750°C, y se asocia a la descomposición de los carbonatos presentes en las pastas [148, 149].

En REF-A, además de las tres regiones descritas, se detecta una cuarta región entre 110 y 170°C a partir de 7 días de hidratación, cuya intensidad va aumentando con el proceso de hidratación, y que puede estar asociada a la deshidratación del monocarboaluminato (observado por DRX en la Figura 32) y/o hemicarbonato [8, 150].

Además, en ambas referencias, se detecta una pequeña pérdida de masa creciente con el tiempo de hidratación en torno a los 180-195°C, la cual podría asociarse a la deshidratación del monosulfato [8, 151-153], si bien esta fase solo se ha identificado por DRX en REF-B a 90 días de hidratación (Figura 31) y no en REF-A en ninguna de las edades estudiadas (Figura 32).

La incorporación de ESC + FC se ha estudiado a través de los dTG de 30E6F-B (Figura 42) y 30E6F-A (Figura 43) a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

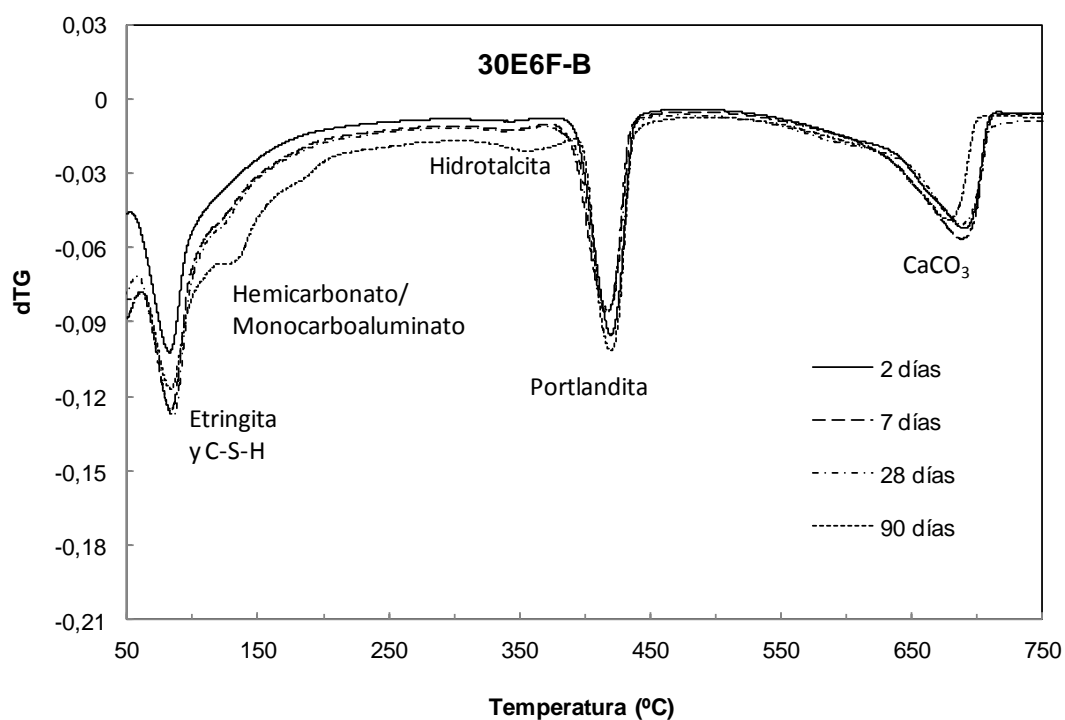


Figura 42. dTGs de 30E6F-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

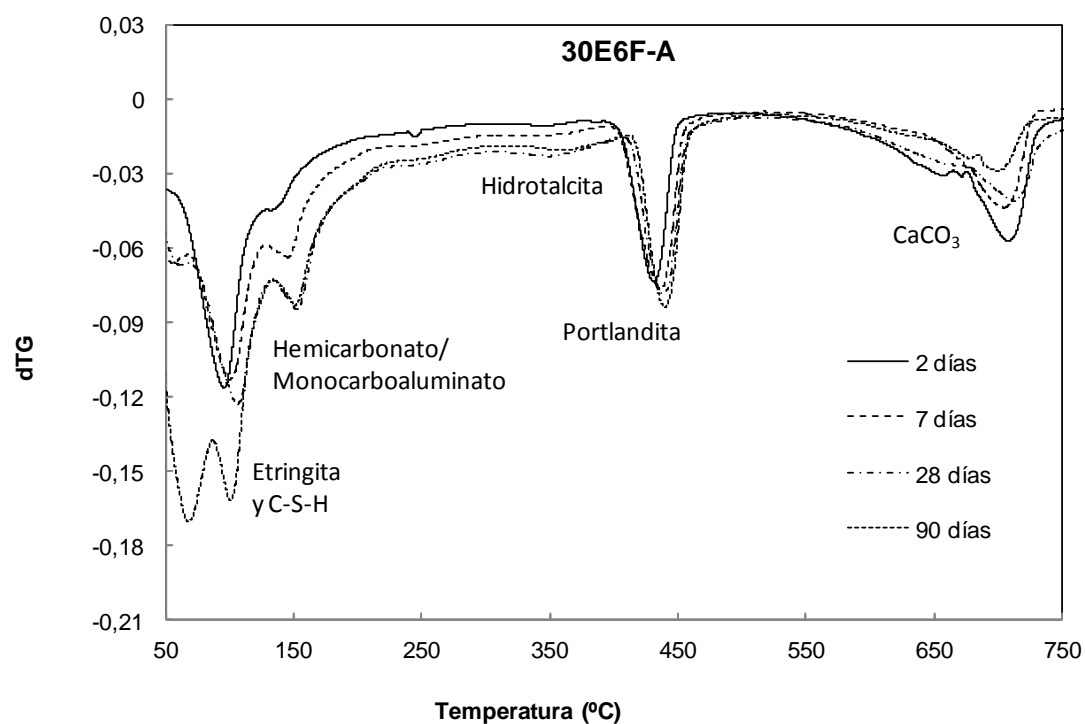


Figura 43. dTGs de 30E6F-A a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

En ambas mezclas ternarias, aparecen claramente las mismas regiones de pérdida de masa identificadas en REF-A (Figura 41) con excepción de la asociada al monosulfato

que es menos evidente, aunque en el caso de 30E6F-B la región asociada a la deshidratación del monocarboaluminato/hemicarbonato sólo se observa a 90 días de hidratación. Además, en ambas pastas aparece otra región de pérdida de masa justo antes del pico de deshidratación de la portlandita que puede atribuirse a la descomposición de la hidrotalcita, y cuya intensidad va aumentando con el paso del tiempo de hidratación. Este compuesto se ha identificado también a través de los DRX en 30E6F-B (Figura 33) pero no en 30E6F-A (Figura 34), aunque en su valor de 2θ de identificación, se aprecian muchas irregularidades, por lo que su presencia puede ser minoritaria. En el caso de 30E6F-A a 90 días de hidratación, la región correspondiente a la etringita y al gel C-S-H aparece desdoblada, lo cual puede deberse a que la temperatura de deshidratación de estos compuestos depende de la relación C/S en la matriz de la pasta de cemento hidratada [154].

La adición conjunta de ESC + CV se ha estudiado en las Figuras 44 y 45 en las que se muestran los dTG correspondientes a 26E10C-B y 26E10C-A, a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

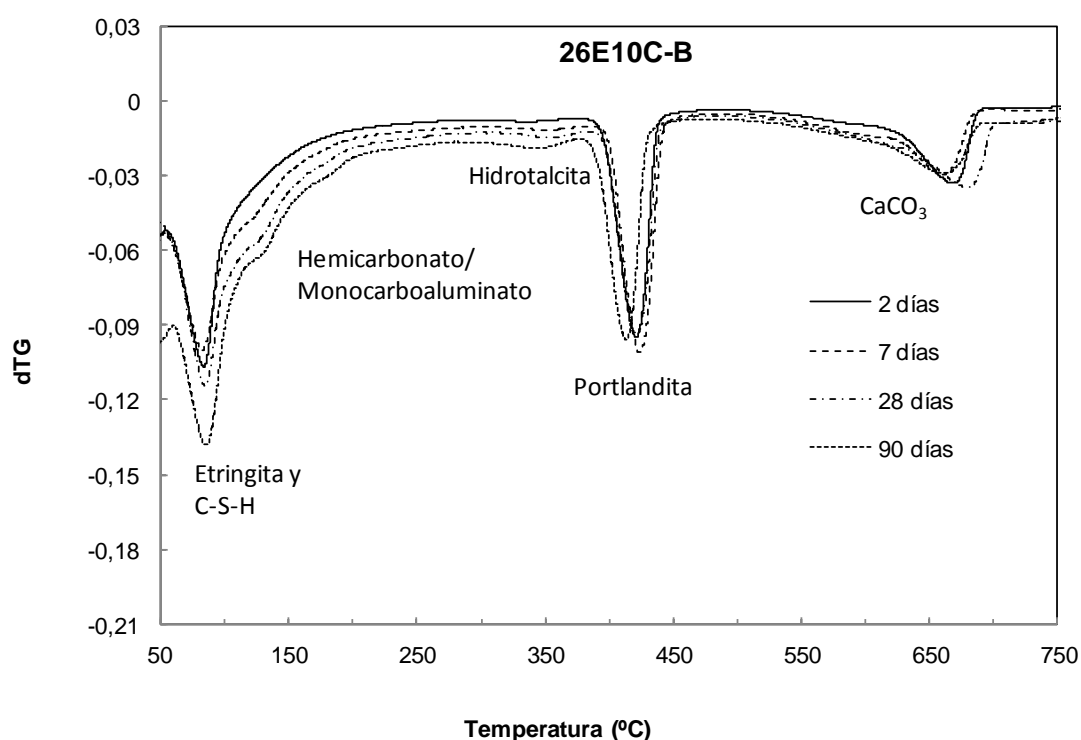


Figura 44. dTGs de 26E10C-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

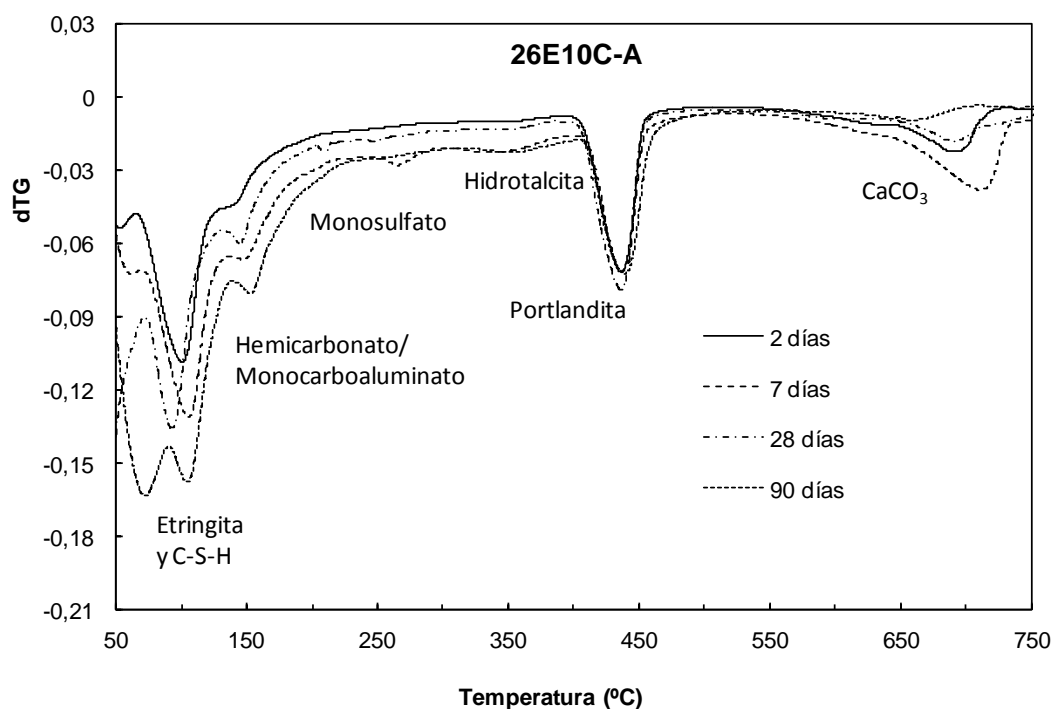


Figura 45. dTGs de 26E10C-A a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

En general, la estabilidad térmica de estas mezclas ternarias con ESC + CV es muy similar a la de las formadas por ESC + FC (Figuras 42 y 43), pues se detectan en todas ellas las mismas cinco regiones de pérdida de masa, aunque en 26E10C-A se detecta también monosulfato (pérdida de masa entre 180 y 195°C), tal y como se detectó por DRX (Figura 36). Además, como ocurre en el DRX de 30E6F-A (Figura 34), en el de 26E10C-A tampoco se identifica claramente el pico de la hidrotalcita, si bien sí se aprecian muchas irregularidades en torno a ese pico. Y también al igual que en 30E6F-A, en 26E10C-A se observa un desdoblamiento del pico correspondiente a la deshidratación de la etringita y del gel C-S-H a edades avanzadas de hidratación.

Los dTG de todas las mezclas previamente analizadas (Figuras 40-45) se han utilizado para calcular la evolución en el contenido en portlandita (CH) y en agua combinada (H) de las pastas. La región asociada a la deshidratación de la portlandita se ha usado para calcular el correspondiente contenido, mientras que la cantidad de agua combinada se calculó a partir de la pérdida de agua entre 40 y 550°C [14], puesto que la cantidad de productos de hidratación como geles C-S-H, etringita o monocarboaluminato no se puede medir directamente al solaparse su deshidratación. No obstante, el contenido en agua combinada supone un buen indicador del grado de hidratación de la pasta.

La Tabla 26 muestra las cantidades de portlandita y agua combinada de las mezclas ternarias y referencias formuladas con los dos tipos de OPC a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación. En el caso de las mezclas ternarias, el contenido en portlandita también se muestra normalizado al contenido de OPC a todas las edades de medida, debido a que la portlandita sólo procede de la hidratación del OPC, mientras que el contenido en agua combinada también se ha normalizado al contenido de OPC, pero solo a 2 días de hidratación, considerando que a esa edad la hidratación de las adiciones minerales es tan baja que se puede despreciar (reactividades del 8% para la ESC y del 2% para las CV, según los resultados de los ensayos de puzolanidad de la Tabla 11).

Tabla 26. Contenidos de portlandita (CH) y agua combinada (H) calculados a partir de los dTG de las formulaciones ternarias y referencias formuladas con ambos OPC a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

Muestra	Tiempo (días)	CH (%)	CH/OPC (%)	H (%)	H/OPC (%)
REF-B	2	14,1	14,1	13,8	13,8
	7	15,9	15,9	15,7	-
	28	17,4	17,4	18,8	-
	90	19,5	19,5	21,8	-
REF-A	2	12,8	12,8	13,8	13,8
	7	15,6	15,6	21,8	-
	28	17,0	17,0	23,4	-
	90	17,3	17,3	22,1	-
30E6F-B	2	10,9	17,0	11,7	18,3
	7	11,0	17,2	14,8	-
	28	10,8	16,9	15,1	-
	90	11,3	17,7	17,9	-
30E6F-A	2	8,7	13,6	12,9	20,2
	7	10,7	16,7	16,2	-
	28	9,9	15,5	19,7	-
	90	9,9	15,5	23,5	-
26E10C-B	2	10,7	16,7	11,6	18,1
	7	11,4	17,8	13,3	-
	28	11,0	17,2	14,9	-
	90	11,2	17,5	18,3	-
26E10C-A	2	9,2	14,4	13,1	20,5
	7	9,6	15,0	18,9	-
	28	10,4	16,3	18,4	-
	90	10,9	17,0	24,2	-

CH: Portlandita, H: Agua combinada.

El contenido en portlandita aumenta con la hidratación en ambas referencias, aunque en la basada en el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A (REF-A) se mantiene prácticamente constante entre 28 y 90 días. En el caso del agua combinada, en REF-B va aumentando considerablemente la cantidad con el tiempo, mientras que en REF-A está mucho más estabilizada.

En el caso de las mezclas ternarias, la evolución de la portlandita y el agua combinada es muy similar, por lo que el efecto filler de incentivar la hidratación inicial del clinker ocurre tanto en 30E6F-B/A como en 26E10C-B/A. En las mezclas con FC, éste además de aumentar la relación entre el agua disponible y el OPC al reducir el material susceptible de ser hidratado, actúa como nucleante de los productos de hidratación por su tamaño de partícula, mientras que en 26E10C-B/A, la ESC y las CV también pueden ejercer efecto filler en las primeras edades de hidratación [20, 38]. El contenido en portlandita en las mezclas con adiciones se mantiene muy constante a lo largo del tiempo, puesto que su formación, resultante de la hidratación del clinker, se compensa por la actividad puzolánica de la ESC y/o CV de las mezclas ternarias. El contenido en agua combinada aumenta con el tiempo. Los mayores contenidos iniciales de portlandita y agua combinada, normalizados al contenido de OPC de la pasta, en las mezclas ternarias con respecto a sus correspondientes referencias confirman de nuevo la mayor reactividad inicial del clinker del OPC cuando se mezcla con las adiciones minerales [10, 20, 38, 155, 156].

El mayor contenido inicial de portlandita normalizada al contenido en OPC que muestran las mezclas ternarias frente a sus referencias es mayor en las mezclas basadas en OPC-B, por lo que vuelve a quedar patente la relevancia de la composición química y mineralógica del OPC en su sinergia inicial con las adiciones minerales. Una explicación podría provenir de la acción conjunta del mayor contenido en álcalis de la fase acuosa (Tablas 20 y 21) y el menor contenido en Ca en el material de partida de las mezclas ternarias basadas en OPC-A (Tabla 9), que debe estar limitando, en comparación con las mezclas ternarias basadas en OPC-B, la disolución y consecuente precipitación de productos de hidratación como la portlandita. Esto a su vez explicaría el menor contenido en Ca en la fase acuosa de 30E6F-A y 26E10C-A frente a 30E6F-B y 26E10C-B respectivamente (Tablas 20 y 21). Además, esto podría limitar que el FC pudiese ejercer como nucleante en la formación de los primeros cristales de portlandita en las mezclas ternarias basadas en OPC-A.

Las diferencias observadas entre la reactividad inicial de las mezclas ternarias según el tipo de OPC empleado concuerdan con los menores retardos en los tiempos de fraguado de las mezclas ternarias basadas en OPC-B (Tabla 16) y con la mayor contribución de las adiciones minerales en el flujo de calor liberado en esas mezclas (Figuras 26 y 27, y Tabla 18).

También se han analizado los dTG de otras mezclas basadas en OPC-B, incluyendo la mezcla binaria con 36% de ESC. En este sentido, a continuación se muestran los dTG de 36E-B (Figura 46), 10E26C-B (Figura 47) y 26C10F-B (Figura 48) a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

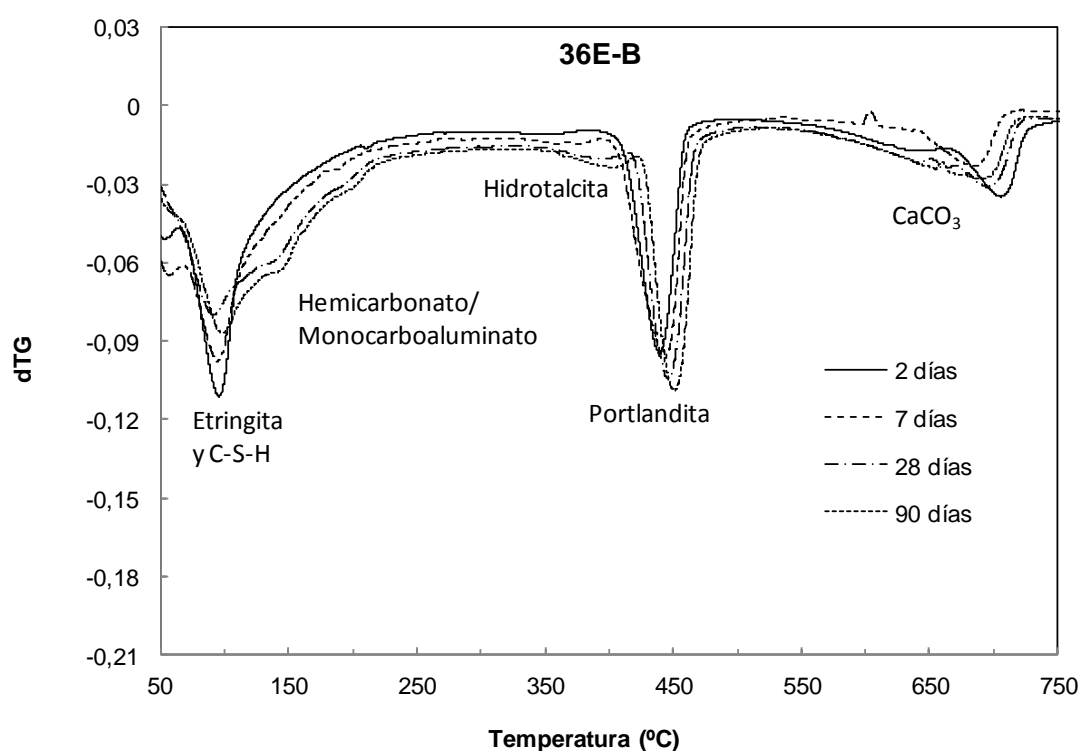


Figura 46. dTGs de 36E-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

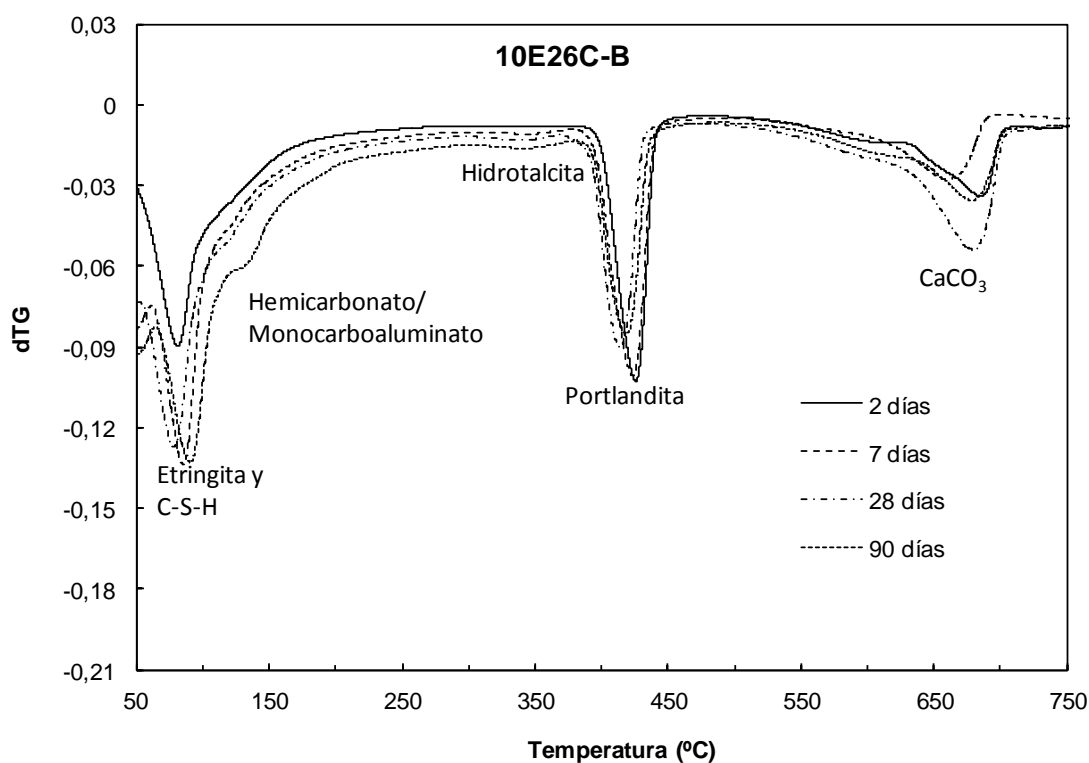


Figura 47. dTGs de 10E26C-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

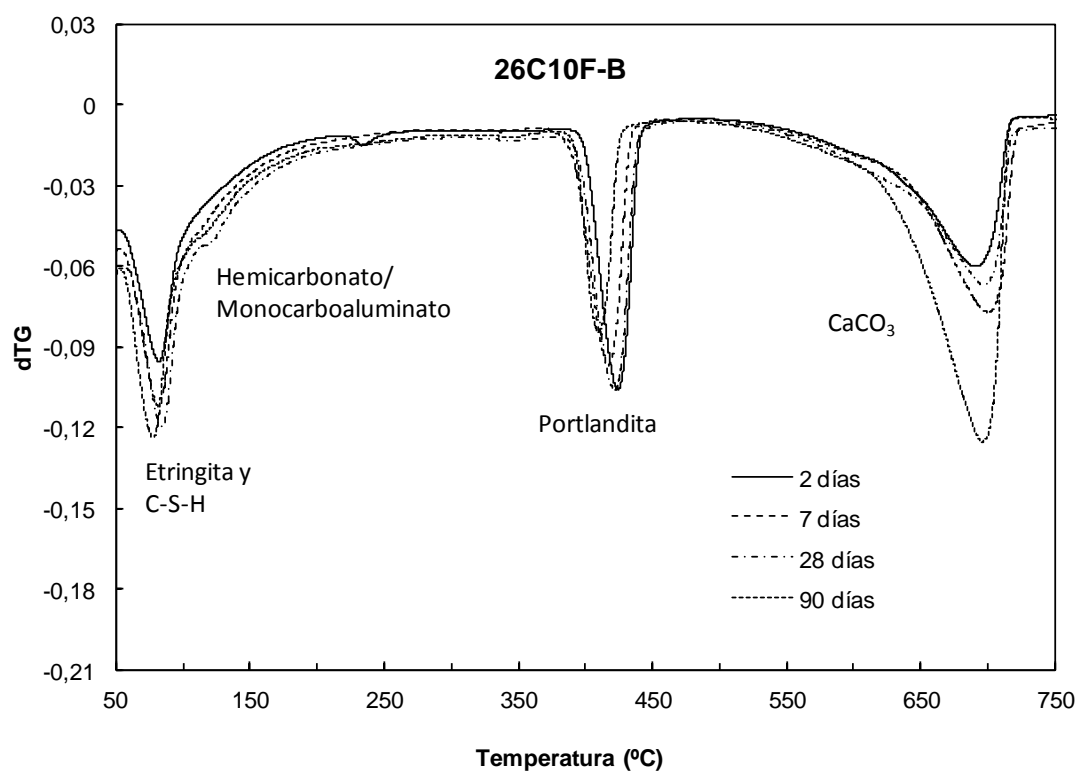


Figura 48. dTGs de 26C10F-B a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

En el caso de la mezcla binaria, se identifican las mismas cinco regiones que en el caso de 30E6F-B (Figura 42) al ser iguales en un 94% de su composición. También las

mismas cinco regiones aparecen en 10E26C-B, al igual que en la mezcla ternaria formulada con los mismos componentes (26E10C-B, Figura 44). Por lo tanto, todas las mezclas ya sean binarias o ternarias formuladas con el OPC bajo en álcalis y C_3A y ESC, presentan las mismas cinco regiones y se diferencian de REF-B en la presencia de monocarboaluminato/hemicarbonato e hidrotalcita en lugar de monosulfato. En cambio, la mezcla ternaria basada en OPC-B que no presenta ESC en su composición (26C10F-B), no muestra la región de la hidrotalcita y la asociada al monocarboaluminato/hemicarbonato es mucho menos intensa que en la del resto de mezclas basadas en OPC-B. Como ya se ha comentado en el análisis de los DRX de esta mezcla (Figura 38), la lenta reactividad de las CV provoca una baja, o al menos más tardía, disponibilidad de Al para formar esos compuestos hidratados en comparación con las mezclas con ESC en su composición. Además, a 2 días de hidratación, esta mezcla presenta un pico en torno a 220-250°C que a edades más avanzadas desaparece. Dado que la estabilidad térmica de los materiales de partida que la forman (Figuras 12, 14 y 15) es elevada en esa región de temperatura, el pico debe asociarse con la formación inicial de algún compuesto como la hidrotalcita [157] o el Si-hidrogranate [146].

Al igual que en el caso de las mezclas ternarias y referencias desarrolladas con los dos tipos de OPC (Tabla 26), los resultados de estas mezclas ternarias (10E26C-B y 26C10F-B) han sido utilizados para calcular la evolución en el contenido en portlandita (CH) y agua combinada (H) (Tabla 27). Del mismo modo que en la Tabla 26, en las mezclas ternarias el contenido en portlandita también se muestra normalizado al contenido en OPC a todas las edades de medida y el de agua combinada a 2 días de hidratación. Los resultados de REF-B también se recogen en la Tabla 27 con fines comparativos.

Tabla 27. Contenidos de portlandita (CH) y agua combinada (H) calculados a partir de los dTG de las formulaciones ternarias formuladas solo con OPC-B (y de REF-B) a 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

Muestra	Tiempo (días)	CH (%)	CH/OPC (%)	H (%)	H/OPC (%)
REF-B	2	14,1	14,1	13,8	13,8
	7	15,9	15,9	15,7	-
	28	17,4	17,4	18,8	-
	90	19,5	19,5	21,8	-
10E26C-B	2	10,9	17,0	10,7	16,8
	7	12,0	18,8	14,6	-
	28	10,1	15,8	14,9	-
	90	10,4	16,2	17,4	-
26C10F-B	2	11,6	18,2	11,9	18,7
	7	11,2	17,5	12,8	-
	28	12,7	19,9	14,9	-
	90	8,3	13,0	13,4	-

Por lo general, se observan las mismas tendencias que en el caso de las mezclas ternarias analizadas en la Tabla 26. Las cantidades iniciales de portlandita y agua combinada normalizadas al contenido en OPC de la muestra son superiores en el caso de estas mezclas respecto a la referencia, volviendo a evidenciar el efecto acelerador de la hidratación del clínker que tienen la ESC, las CV y el FC. La evolución con el tiempo de hidratación en los contenidos de portlandita y agua combinada en la mezcla con ESC es muy similar a las de 30E6F-B y 26E10C-B, con un aumento progresivo del contenido en agua combinada conforme van avanzando los procesos de hidratación, pero con un contenido mucho más constante de portlandita, que incluso tiene un descenso más acusado que en 30E6F-B y 26E10C-B, al compensarse su formación con su reactividad para formar geles C-S-H en las reacciones puzolánicas de la ESC y de las CV. La baja y tardía reactividad de las adiciones minerales presentes en 26C10F-B provoca que su hidratación sea más lenta que en el resto de mezclas similares a ella en cuanto al OPC y el porcentaje de sustitución, de tal manera que el contenido en agua combinada no aumenta prácticamente y el de portlandita sufre un importante descenso a los 90 días de hidratación.

A modo de resumen de la caracterización de la estabilidad térmica de las fases sólidas de las pastas mediante ATD/TG, en la Tabla 28 se muestran las fases detectadas por esta técnica en cada pasta analizada.

Tabla 28. Fases detectadas en cada pasta a través de los ATD/TG.

Muestra	Fases detectadas					
	Et/Gel C-S-H	Hc/Mc	Monosulfato	Hidrotalcita	Portlandita	Calcita
REF-B	√	-	√	-	√	√
REF-A	√	√	√	-	√	√
30E6F-B	√	√	-	√	√	√
30E6F-A	√	√	-	√	√	√
26E10C-B	√	√	-	√	√	√
26E10C-A	√	√	√	√	√	√
36E-B	√	√	-	√	√	√
10E26C-B	√	√	-	√	√	√
26C10F-B	√	√	-	-	√	√

Et: Etringita; Hc/Mc: Hemicarbonato/Monocarboaluminato.

Las principales fases identificadas por esta técnica son los geles C-S-H (relacionados indirectamente a través del agua combinada) y la portlandita. Además, como también se observó por DRX (Tabla 25), la formación de monocarboaluminato se ve favorecida por las mezclas con OPC-A (más rico en C_3A que el OPC-B) y adiciones minerales (que aportan más Al y/o carbonato cálcico en el sistema). El empleo de adiciones minerales, y más en concreto de la ESC, también promueve la formación de hidrotalcita en las mezclas binarias o ternarias resultantes.

Microscopía electrónica de barrido “Backscattering” (BSEM-EDX).

Está técnica se empleó para estudiar la evolución de la composición de las fases sólidas formadas, especialmente de los geles C-S-H, así como para analizar el aspecto microestructural y densificación de las pastas elaboradas.

En primer lugar, en la Figura 49 se compara el aspecto de las referencias a 2 y 90 días de hidratación a través de imágenes tomadas por BSEM-EDX.

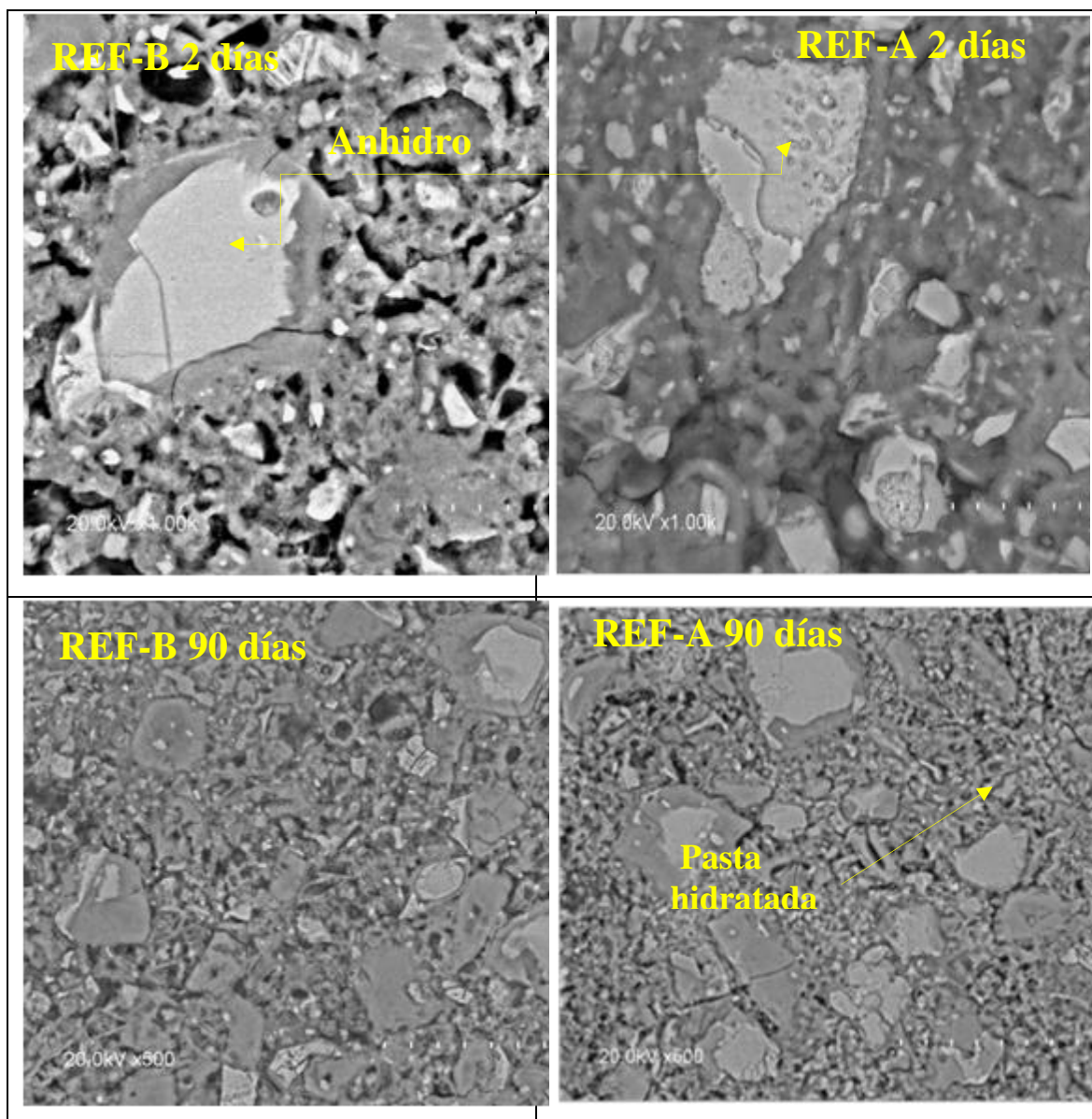


Figura 49. Imágenes de BSEM-EDX de REF-B (izquierda) y REF-A (derecha) a 2 (arriba, x1000) y 90 días de hidratación (abajo, x500).

La principal diferencia que se observa es el grado en el que los anhidros han reaccionado, pues a 2 días de hidratación se detecta mayor reactividad en la referencia basada en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A (REF-A), mientras que a 90 días de hidratación este grado de reactividad se iguala, e incluso puede ser ligeramente superior en la otra referencia acorde con el aspecto poroso observado. Las imágenes a 2 días de hidratación de la Figura 49 concuerdan con las diferencias que se han detectado entre ambas referencias a lo largo del capítulo mediante otros ensayos de caracterización de la hidratación. También se observaron mediante BSEM las mezclas ternarias con ESC + FC y ESC + CV. En las Figuras 50 y 51 se comparan la evolución

de 30E6F-B y 30E6F-A, y de 26E10C-B y 26E10C-A, respectivamente, a 2 y 90 días de hidratación.

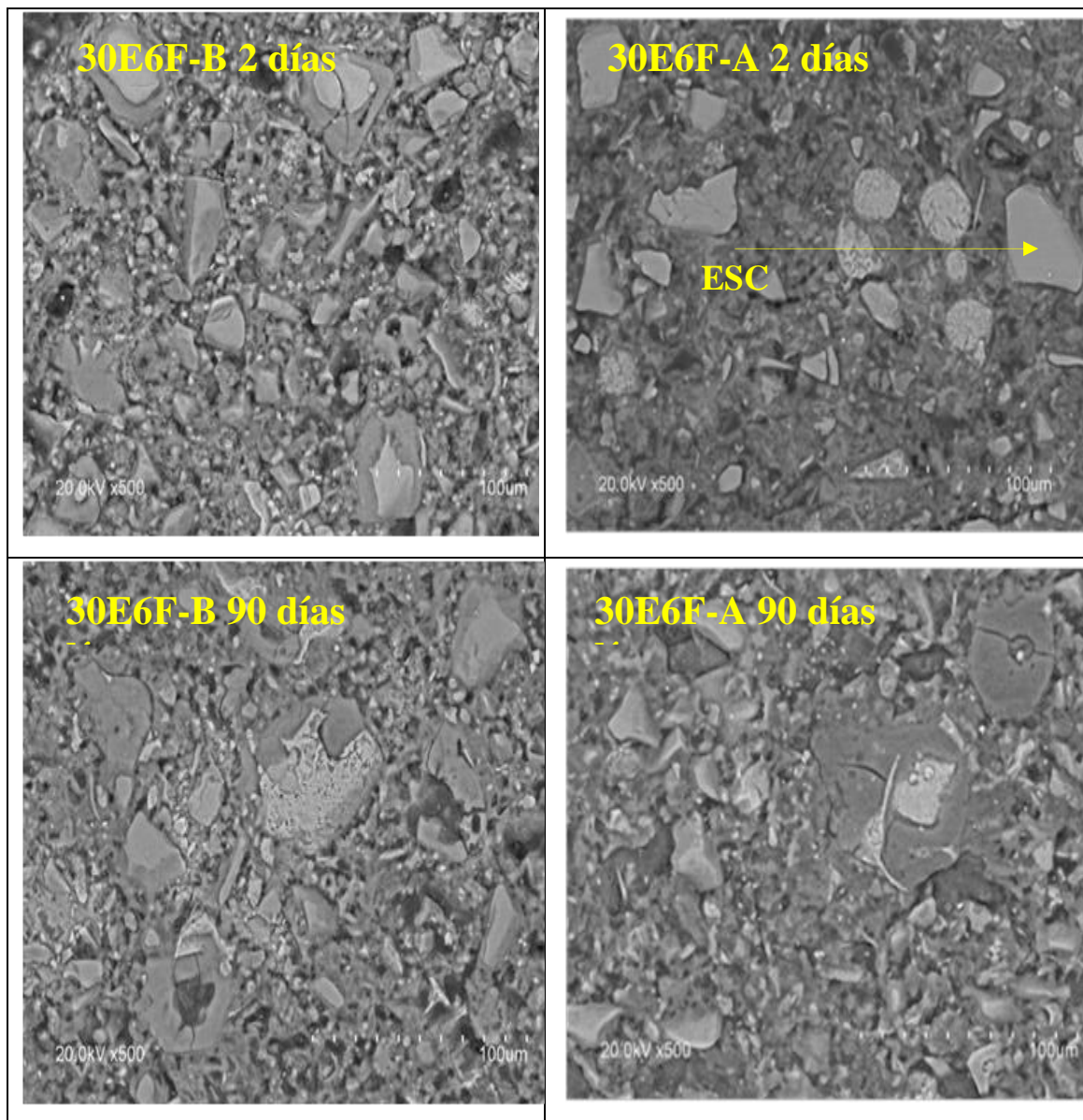


Figura 50. Imágenes de BSEM-EDX (x500) de 30E6F-B (izquierda) y 30E6F-A (derecha) a 2 (arriba) y 90 días de hidratación (abajo).

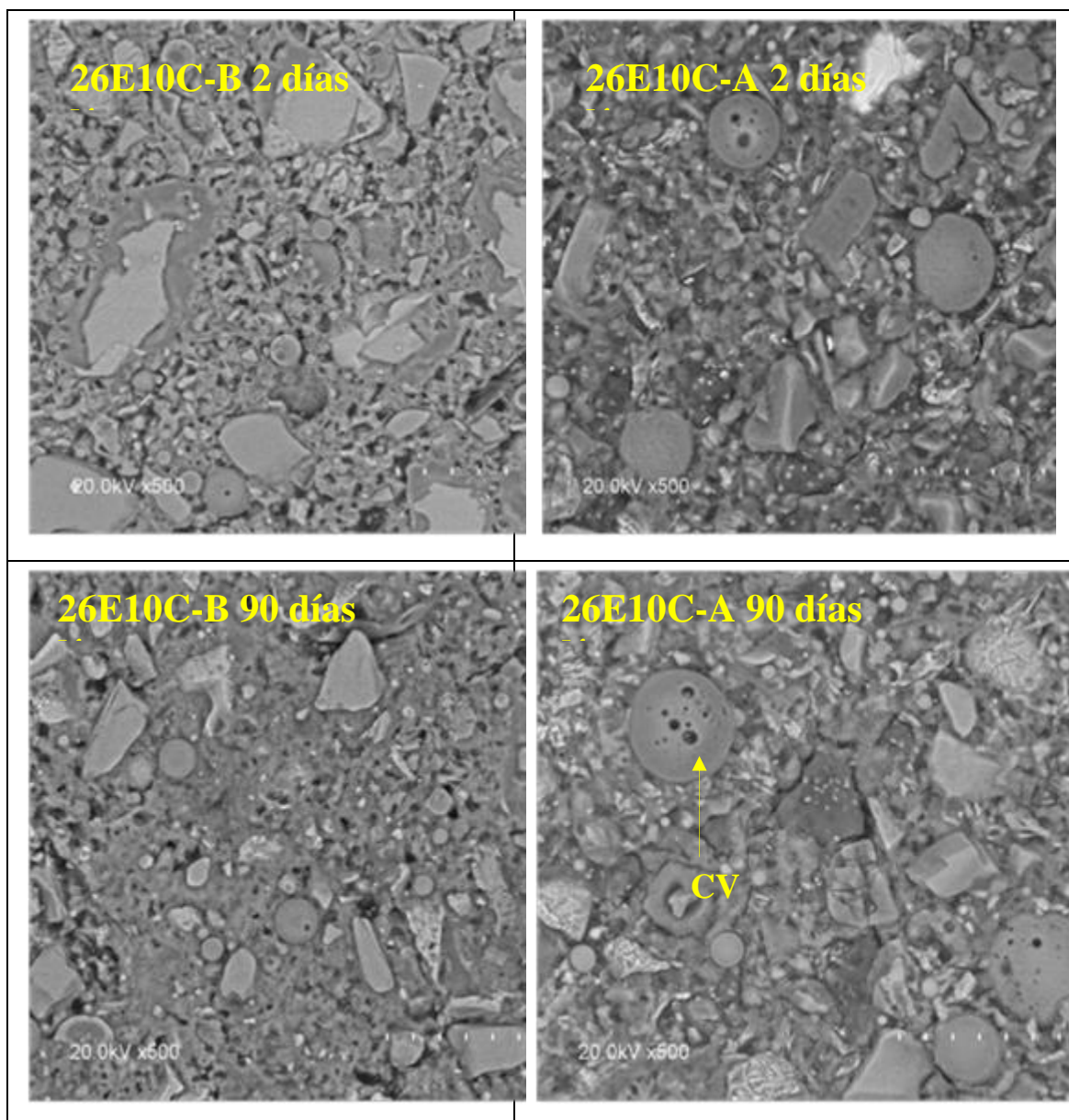


Figura 51. Imágenes de BSEM-EDX (x500) de 26E10C-B (izquierda) y 26E10C-A (derecha) a 2 (arriba) y 90 días de hidratación (abajo).

En este caso, una de las principales diferencias observadas entre las mezclas homólogas basadas en distinto OPC es la menor reactividad inicial de la ESC cuando se mezcla con el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A , como se puede observar en la Figura 50, aunque en ambos casos la reactividad de la ESC a esa edad es aún muy poco significativa. Esto se traduce en la ya comentada menor contribución inicial de las adiciones minerales en los procesos de hidratación de las mezclas ternarias resultantes cuando son mezcladas con OPC-A. Por su parte, en la Figura 51 se comprueba la baja reactividad de las CV, incluso tras 90 días de hidratación.

La microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados “*Backscattering*” (BSEM-EDX) también se usó para analizar el contenido en Al y relación C/S de los geles C-S-H tal y como se muestra en las Figuras 52 y 53 respectivamente.

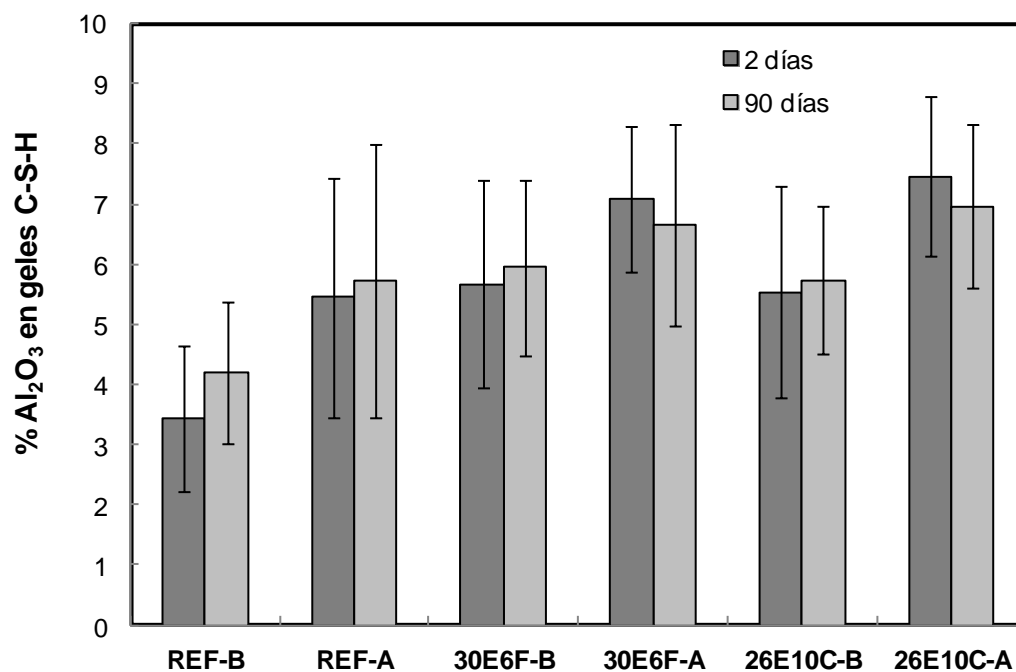


Figura 52. Contenido en Al_2O_3 en los geles C-S-H a 2 y 90 días de hidratación.

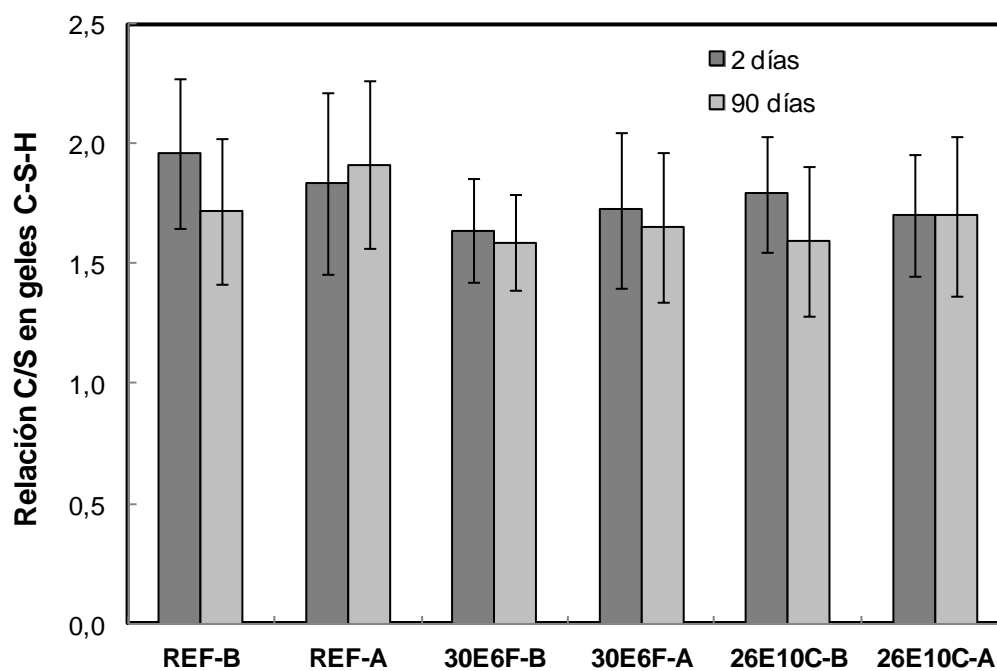


Figura 53. Relación C/S en los geles C-S-H a 2 y 90 días de hidratación.

En cuanto a las referencias sin adiciones minerales se detecta mayor contenido en Al en los geles C-S-H (o C-A-S-H, precisamente por la presencia de Al en ellos) en REF-A a ambas edades de medida, debido al mayor contenido en C₃A del OPC-A y a la mayor disponibilidad de Al en la fase acuosa de la misma (Tabla 19). En cambio, la relación C/S es muy similar.

En el caso de las mezclas ternarias, se detecta más Al a ambas edades de hidratación en todas ellas en comparación con sus respectivas referencias, gracias al Al liberado por la reactividad de las adiciones minerales, especialmente de la ESC. Además, el contenido es inferior en las mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C₃A que en sus homólogas con el otro OPC, debido al menor contenido en C₃A en el material de partida. Sin embargo, a ambas edades, el aumento de Al en los geles C-S-H de las mezclas ternarias respecto a su referencia es mucho mayor en las mezclas basadas en el OPC bajo en álcalis y C₃A (40-65% frente a 20-35% en las basadas en OPC-A). El menor incremento en el contenido de Al en los geles C-S-H de 30E6F-A y 26E10C-A respecto a su referencia, tanto a edades tempranas de hidratación (2 días) como a 90 días, puede estar relacionado con el hecho de que desde los primeros momentos de la hidratación el Al pueda reaccionar para formar otros productos de hidratación iniciales como el monocarboaluminato (fase identificada desde el inicio de la hidratación en los difractogramas de ambas mezclas ternarias basadas en OPC-A en las Figuras 34 y 36).

En cuanto a la relación C/S, los valores son muy similares entre las mezclas ternarias, pero son menores que los de sus respectivas referencias. Estas relaciones C/S pueden contribuir positivamente a la generación de resistencias mecánicas de las mezclas ternarias por poseer cadenas de silicatos más largas y estructuras moleculares más rígidas [63, 64].

Por lo tanto, la participación de las adiciones minerales en la hidratación de las mezclas ternarias estudiadas, especialmente de la ESC por su mayor reactividad a corto y medio plazo, provoca la formación de geles C-S-H más ricos en Al y con menor relación C/S en comparación con los geles C-S-H formados solo por la hidratación del clínker. La formación de este tipo geles es clave para explicar el pH más bajo y el menor contenido en álcalis de la fase acuosa de las mezclas ternarias en comparación con sus respectivas referencias (Tablas 19-21) a pesar del mayor contenido en álcalis de las adiciones minerales respecto a los OPC en el material de partida (Tabla 9). En este sentido,

muchos autores han sugerido que este tipo de geles C-A-S-H, ricos en Al y pobres en C/S, retienen más álcalis en su estructura, reduciendo por tanto su contenido y el pH en la fase acuosa de la pasta [10, 15, 53-62, 97], aunque en este estudio las diferencias de pH y de contenido en álcalis de la fase acuosa no son tan significativas. Esa mayor retención/adsorción de álcalis en este tipo de geles se explica por una posible sustitución de álcalis por iones Ca^{2+} en el fluido de los poros (electroneutralización del sistema) [97] y por las cargas negativas de la ionización de los grupos silanol de estos geles, la sustitución parcial de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} y el menor contenido en Ca [26]. Sin embargo, estos mecanismos no explicarían por qué las diferencias tienen lugar desde el inicio de la hidratación (cuando la reactividad de las adiciones minerales aún es muy escasa). Por ello, la escasa solubilización inicial de los álcalis presentes en las adiciones minerales (Tabla 10), puede explicar conjuntamente con el tipo de geles C-A-S-H que se forman, los menores contenidos en álcalis medidos en la fase acuosa de las mezclas ternarias observados en la presente tesis y en línea con resultados de otros autores [10].

En cualquier caso, según los resultados mostrados, el efecto de las adiciones minerales en los geles C-S-H/C-A-S-H formados en las mezclas ternarias resultantes es bastante similar independientemente del tipo de OPC empleado, pues en ambos casos, se enriquecen en Al y se reduce la relación C/S en comparación con los geles formados en las referencias, tanto a edades iniciales como a más avanzadas de hidratación, si bien el incremento porcentual de Al respecto a la referencia es mayor en las mezclas ternarias basadas en OPC-B.

Espectroscopía de Infrarrojo Medio (FT-MIR).

Uno de los principales objetivos del estudio de la hidratación de las mezclas a través de FT-MIR es analizar la estructura de los geles C-S-H/C-A-S-H presentes en las pastas, dada la pobre cristalinidad de estos silicatos hidratados y la complejidad de su estructura molecular con relaciones C/S variables. Las Figuras 54 y 55 muestran los resultados obtenidos en REF-B y en mezclas ternarias basadas en OPC-B a 28 y 200 días de hidratación, respectivamente.

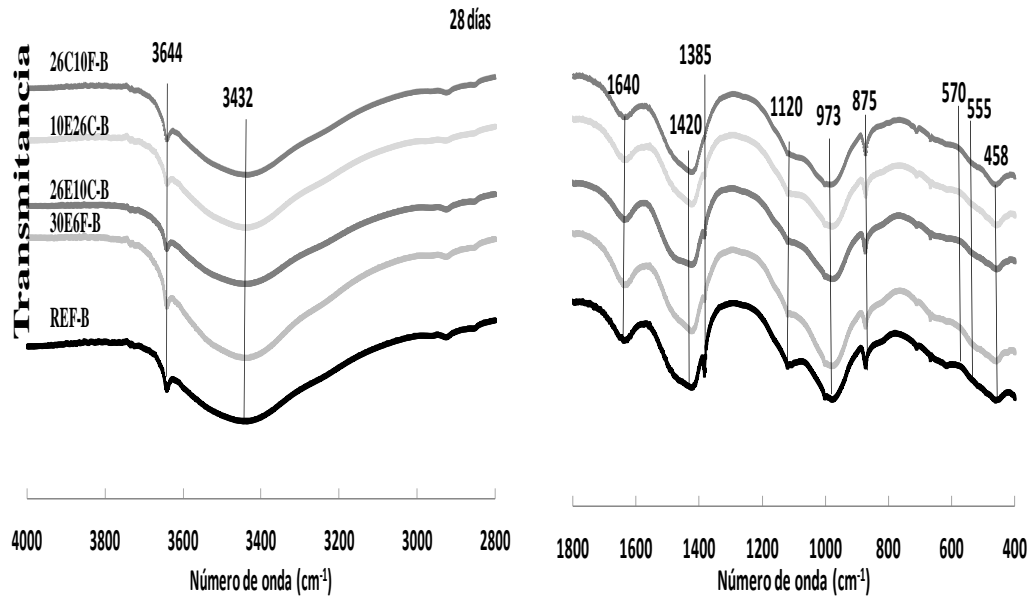


Figura 54. Espectros FT-MIR de pastas basadas en OPC-B a 28 días de hidratación.

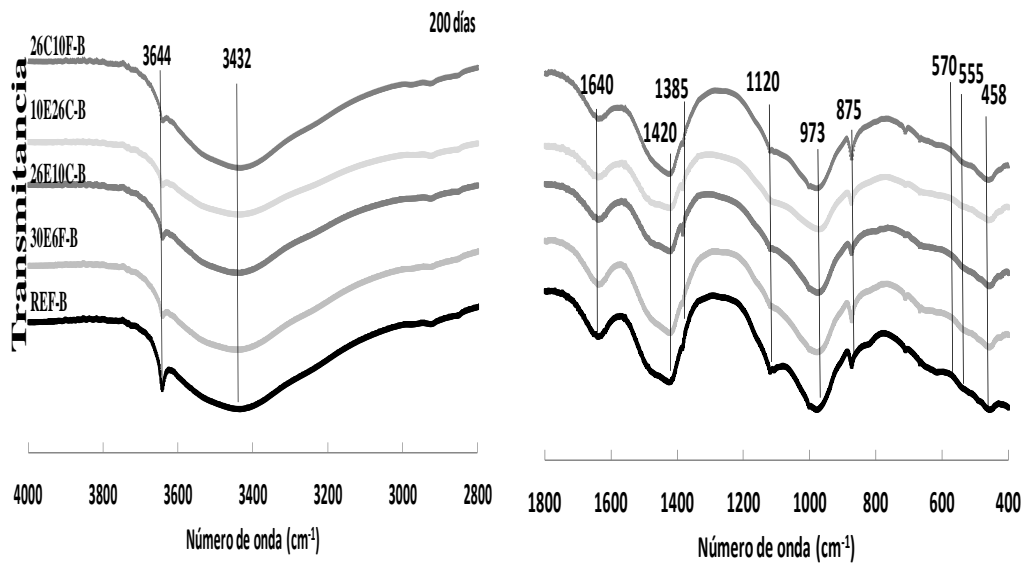


Figura 55. Espectros FT-MIR de pastas basadas en OPC-B a 200 días de hidratación.

En todos los espectros mostrados se detecta portlandita y geles C-S-H como principales fases sólidas formadas. En la región de tensión de los hidroxilos se identifica una banda correspondiente a los enlaces O-H de la portlandita (3644 cm^{-1}) y otra asociada a las vibraciones de tensión de los enlaces O-H del agua (3432 cm^{-1}) [158]. En el caso de la banda de portlandita, se aprecia claramente que es más intensa en la pasta de referencia que en las mezclas ternarias, fundamentalmente a 200 días de hidratación, debido a su consumo en las mezclas ternarias por la reactividad puzolánica de las adiciones

minerales. Este hecho ya se había comprobado a través de los dTG (Tabla 26), pero a edades inferiores a esos 200 días. Dentro de la región del agua se observa también una banda relativa a vibraciones de flexión O-H del agua (1640 cm^{-1}) [159].

En cuanto a los geles C-S-H, las principales bandas se detectan a 973 y 458 cm^{-1} [160]. La primera de ellas corresponde a vibraciones de tensión Si-O en geles con relaciones C/S superiores a 1,5, pero la segunda corresponde a la deformación interna del tetraedro TO_4 , la cual se relaciona con la presencia de geles C-S-H con menor relación C/S. La intensidad de esta segunda banda es menor en la pasta de referencia que en las mezclas ternarias, especialmente a 200 días de hidratación, lo cual puede estar relacionado con la presencia de geles C-S-H con menor relación C/S en estas mezclas. Esta estructura con menor relación C/S implica una mayor polimerización de las cadenas de silicatos y un alto contenido en enlaces de hidrógeno menos fuertes en moléculas de agua en el espacio interlaminar [161]. Además, pueden contribuir positivamente a las resistencias mecánicas de las mezclas [63, 64].

También hay que destacar la identificación de pequeñas irregularidades a bajas longitudes de onda que podrían asociarse a fases alumínicas, como a 570 cm^{-1} , debida a la vibración AlO_6 en el monocarboaluminato [162, 163] o como a 555 cm^{-1} , que podría asociarse a la vibración de flexión AlO_6 en el hidrogranate [159].

El resto de bandas se asocian fundamentalmente a fases identificadas previamente por DRX como la etringita (1120 cm^{-1}) o especies carbonatadas como la calcita [161, 164].

Fase acuosa y fases sólidas en las mezclas ternarias.

En vista de todos los resultados obtenidos en este apartado se ha demostrado que la sinergia entre las adiciones minerales y el OPC en mezclas ternarias depende en gran medida de la composición química y mineralógica del OPC, que afecta tanto a edades tempranas de hidratación como a más avanzadas. De tal manera que en mezclas ternarias basadas en el OPC con mayor contenido en álcalis y C_3A , se forma monocarboaluminato desde el inicio debido al Al presente tanto en las adiciones minerales como en el OPC-A (el cual posee más Al que el OPC-B). Esta formación temprana de monocarboaluminato en las mezclas basadas en OPC-A puede limitar los efectos de las adiciones minerales tanto en la hidratación de las mezclas ternarias resultantes, como en la formación de geles C-S-H/C-A-S-H, o causar los mayores

retardos en el fraguado, o las menores incidencias de las adiciones minerales en los flujos calorimétricos. En cambio, en las mezclas ternarias basadas en OPC-B, la formación de monocarboaluminato es menor y más tardía, de tal forma que podría estar estabilizando la etringita formada previamente.

4.3. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en morteros y hormigones.

El estudio sinérgico de las adiciones minerales también se ha abordado desde la caracterización de la evolución de las prestaciones físico-mecánicas de las mezclas ternarias desde las primeras 24 horas de hidratación hasta edades avanzadas de 90 días. Los procesos iniciales de interacción entre el agua y los distintos componentes de las mezclas conducen como primera etapa de la hidratación a que se genere el primer esqueleto rígido, fraguado, pasando de un estado fresco (fluido) a un estado endurecido con propiedades mecánicas adquiridas. Con el paso del tiempo, las distintas reacciones de disolución-precipitación que tienen lugar en las mezclas en función de la sinergia entre las adiciones minerales utilizadas y el tipo de OPC empleado, conducen a diferencias en la generación de propiedades físico-mecánicas.

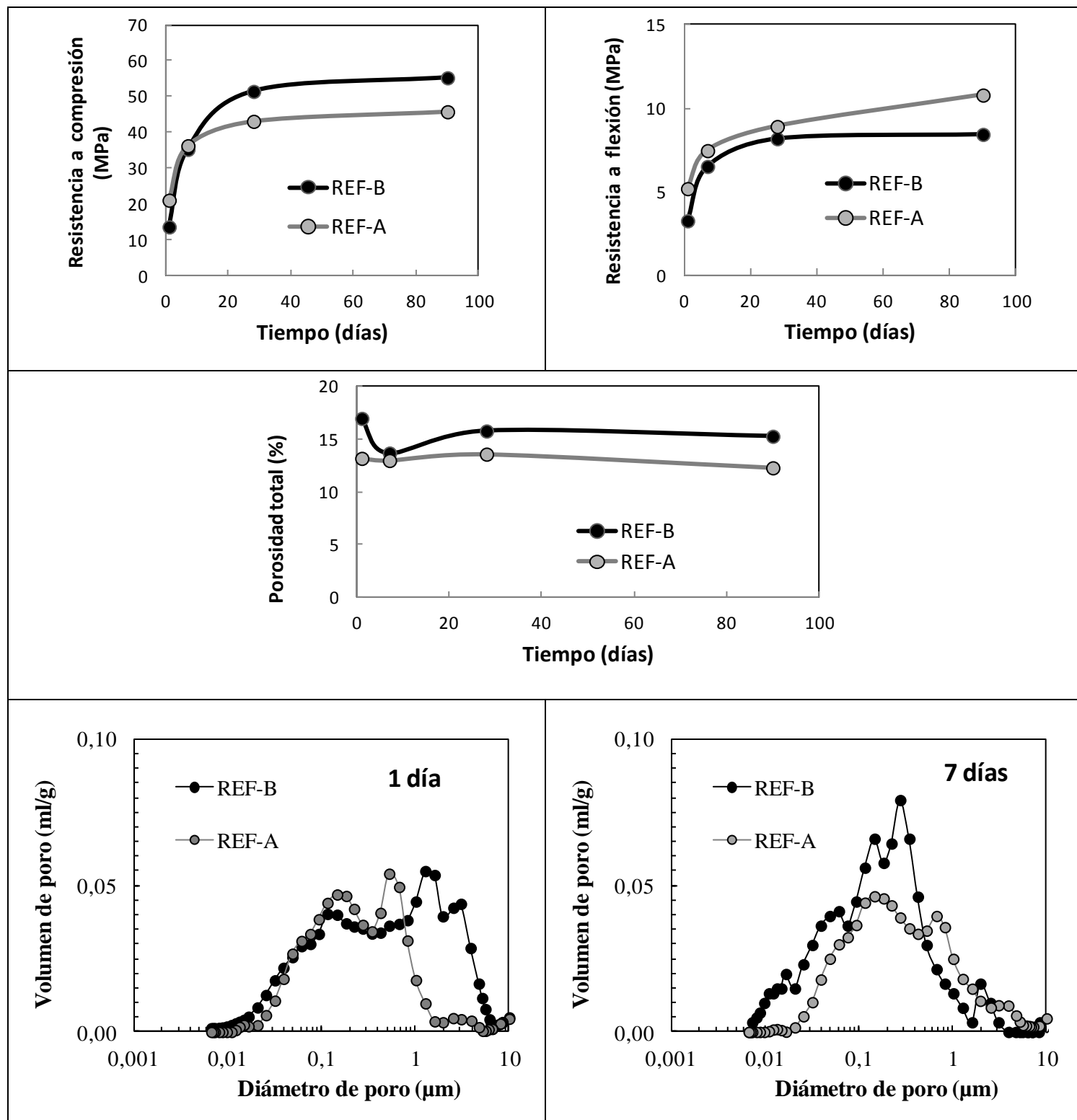
La evolución en prestaciones físico-mecánicas se aborda de forma detallada y en profundidad con muestras de mortero y finalmente se comprueba a nivel de hormigón en un caso concreto seleccionado por sus buenas prestaciones en mortero.

4.3.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en morteros.

El estudio aborda la evolución de las resistencias mecánicas a compresión y a flexotracción (o flexión), la porosidad total y la distribución del tamaño de poro de morteros a varias edades de hidratación: 1, 7, 28 y 90 días. En el caso de las resistencias mecánicas, se muestra el valor medio de al menos tres probetas (por tanto, de tres medidas en el caso de la flexión, y de seis en el de la compresión).

Evolución de las propiedades físico-mecánicas en las referencias sin adiciones minerales.

En primer lugar, en la Figura 56 se comparan ambas referencias.



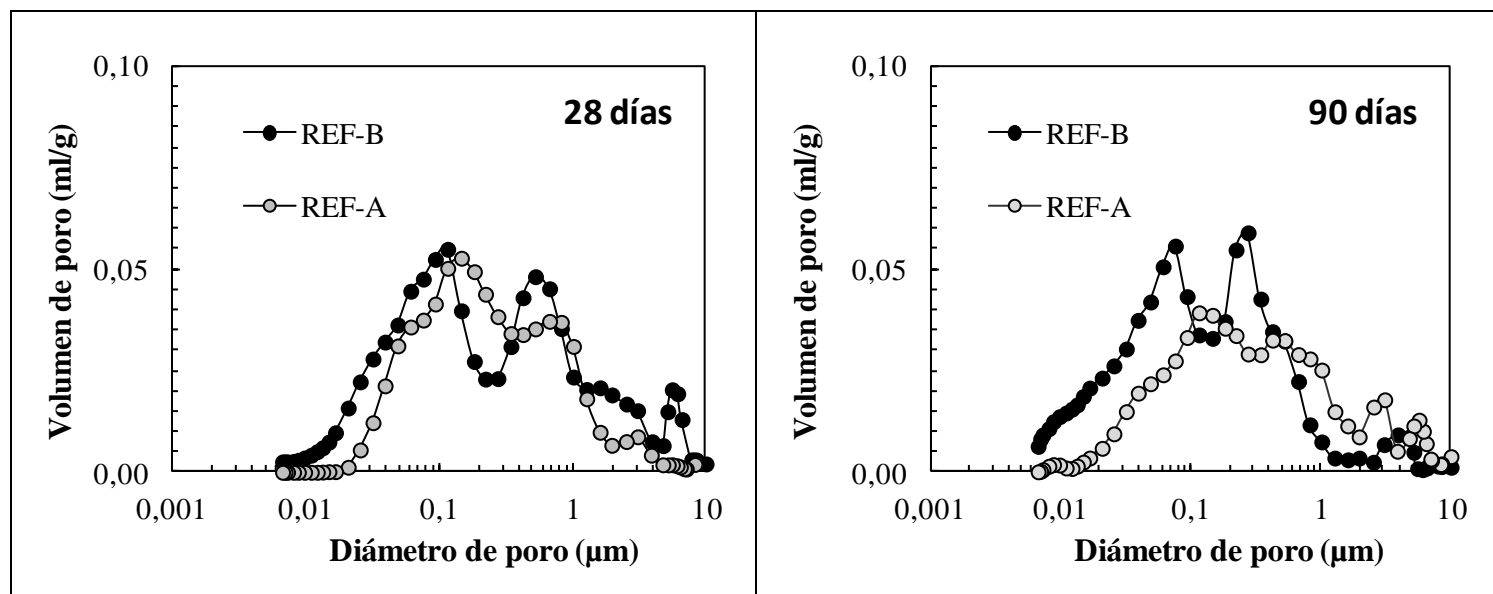


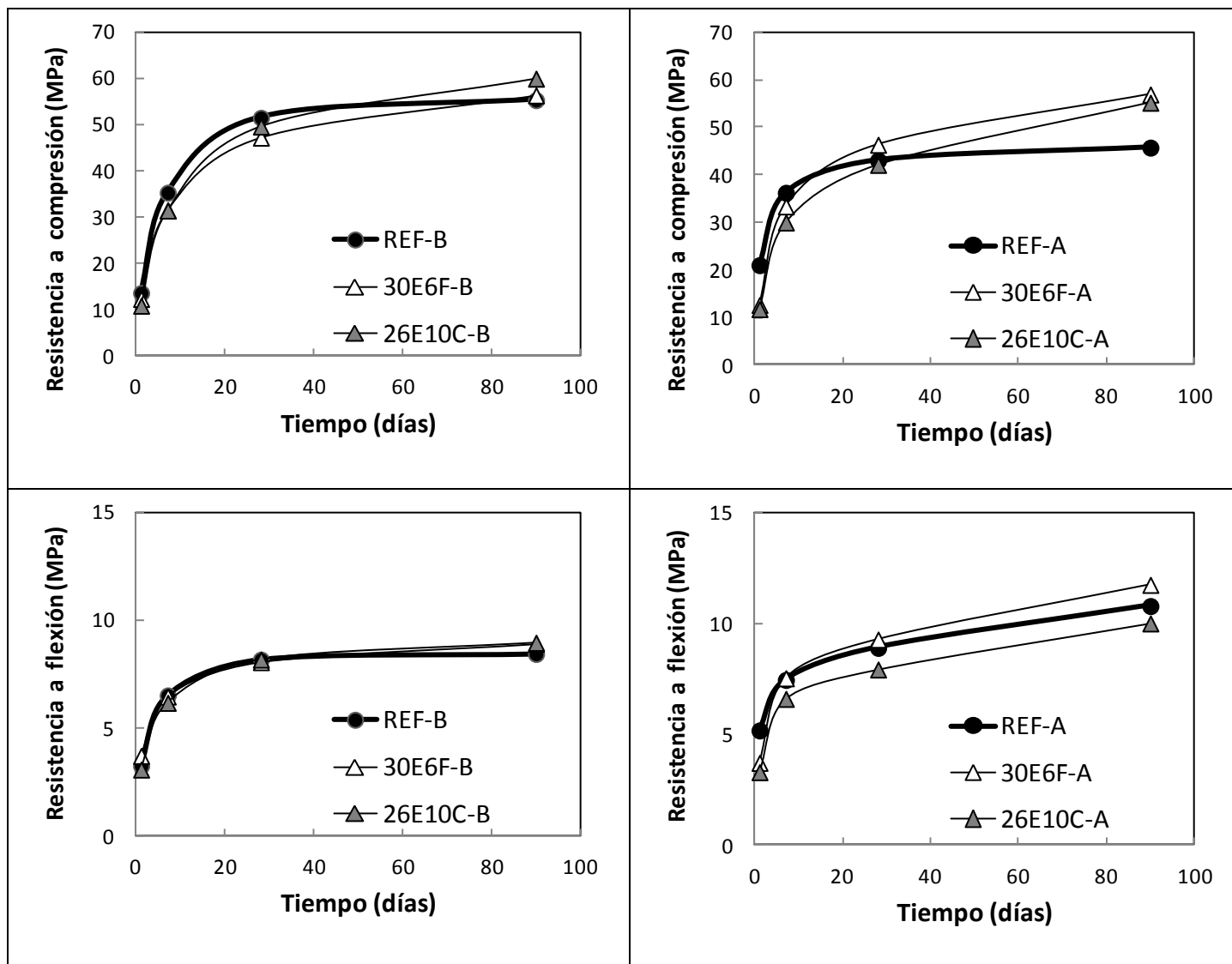
Figura 56. Evolución de la resistencia a compresión y flexión, de la porosidad total, y de la distribución del tamaño de poro de las referencias sin adiciones.

La referencia con el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A (REF-A) presenta unas resistencias mecánicas a las 24 horas de hidratación superiores, así como una menor porosidad total y un mayor refinamiento de poro, consecuencia presumiblemente de los mayores flujos de calor liberados en las primeras horas de hidratación (Figura 23) y en concordancia con los menores tiempos de fraguado medidos (Tabla 16). Además, las mayores resistencias mecánicas de REF-A pueden relacionarse con una disolución más rápida del C_3S y/o C_2S , lo cual explicaría los mayores contenidos iniciales de Si en la fase acuosa de REF-A respecto a REF-B (Tabla 19). El mayor grado de reactividad inicial de los anhidros en REF-A ya se ha observado en las imágenes de BSEM (Figura 49).

En cambio, a los 7 días de hidratación, el mortero con el OPC bajo en álcalis y C_3A (REF-B) aumenta de forma significativa sus resistencias mecánicas respecto al primer día de hidratación, de tal forma que incluso iguala a REF-A. La tendencia más progresiva en la generación de propiedades mecánicas, especialmente en resistencia a compresión, en REF-B, se mantiene a mayores edades de hidratación, mientras que REF-A presenta un crecimiento casi nulo entre 7 y 90 días de hidratación. Además, conforme van pasando los días de hidratación, las porosidades totales y el refinamiento de ambas muestras se van igualando. La evolución de las resistencias mecánicas de ambas referencias concuerda muy bien con la evolución en la formación de la portlandita y el agua combinada calculada mediante ATD/TG (Tabla 26).

Evolución de las propiedades físico-mecánicas en mezclas con adiciones minerales.

En las Figuras 57 y 58 se comparan las mezclas ternarias formuladas con ambos OPC con sus respectivas referencias sin adiciones minerales. Primeramente, en la Figura 57 se comparan la evolución de la resistencia a compresión y a flexión, y de la porosidad total.



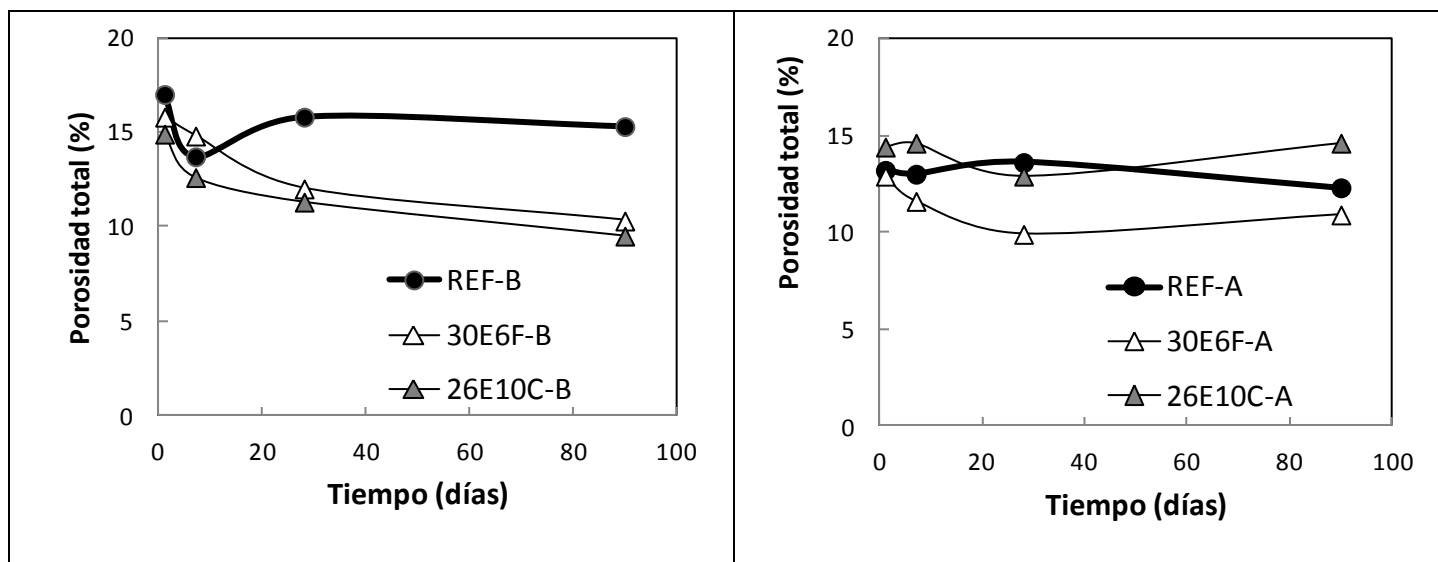


Figura 57. Evolución de la resistencia a compresión y flexión, y de la porosidad total de las mezclas ternarias formuladas con ambos OPC (y de sus respectivas referencias).

La caída de resistencias a 1 día de hidratación por la inclusión de adiciones minerales es mucho mayor en las mezclas ternarias basadas en el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A (OPC-A) que en sus homólogas basadas en OPC-B, cuyos valores de resistencias mecánicas son muy parecidos a los medidos en REF-B, aunque las resistencias mecánicas de 30E6F-B y 26E10C-B son muy similares (en términos absolutos) a 30E6F-A y 26E10C-A.

En las mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A , la reactividad inicial más lenta de las adiciones minerales se ve compensada por la aceleración que provocan en la hidratación del clínker del OPC [10, 20, 38, 155], especialmente por parte del FC, que aumenta la relación entre el agua disponible y el OPC al reducir el material susceptible de ser hidratado y que actúa como nucleante de los productos de hidratación por su pequeño tamaño de partícula, lo que causa también que las resistencias sean ligeramente superiores en 30E6F-B que en 26E10C-B. Las adiciones minerales retrasan más el fraguado (Tabla 16) y contribuyen menos en la liberación de calor en las primeras horas de hidratación (Figuras 26 y 27) cuando se mezclan con el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A . Estas resistencias mecánicas concuerdan plenamente con los resultados de los ensayos previos de caracterización de la evolución de la microestructura con la hidratación, así como con los de la porosidad total, ya que las mezclas ternarias basadas en el OPC-B reducen sensiblemente los valores de su referencia, efecto que no se detecta con el OPC-A. El incremento en el contenido inicial de portlandita, normalizada al contenido en OPC, que muestran las mezclas ternarias

respecto a su referencia es mucho mayor en las mezclas basadas en OPC-B (Tabla 26). La menor contribución inicial de las adiciones minerales al mezclarse con el OPC-A puede deberse a que la alta disponibilidad de Al en estas mezclas (el OPC-A es más rico en Al_2O_3 que el OPC-B) promueva la formación inicial de compuestos aluminicos hidratados junto con los geles C-S-H, y a que la reactividad del C_3A sea menor en estas mezclas ternarias que en su referencia (REF-A), lo que explicaría el menor contenido inicial de Al detectado en la fase acuosa de las mezclas ternarias basadas en OPC-A respecto a REF-A (Tablas 19-21). Además, el mayor contenido inicial en Si de REF-A respecto a las mezclas basadas en OPC-A mostrado en las Tablas 19-21 facilitaría la formación de más geles C-S-H en el inicio de la hidratación de la referencia.

A 7 días de hidratación, REF-A tiene una baja ganancia de resistencias mecánicas, lo cual provoca que 30E6F-A y 26E10C-A se aproximen mucho a su valor. La evolución de las resistencias mecánicas de 30E6F-B y 26E10C-B presenta un crecimiento importante que les permite tener una penalización muy baja respecto a su referencia (REF-B). La misma tendencia se observa a edades posteriores en estos morteros, REF-A tiene un crecimiento limitado entre 7 y 90 días de hidratación, mientras que el crecimiento de sus mezclas ternarias es importante, llegando a superar los valores alcanzados por REF-A. Las mezclas ternarias basadas en OPC-B y REF-B también tienen un crecimiento muy importante en estas edades, obteniéndose unas resistencias similares entre ellas y superiores a las de REF-A. La evolución del contenido en agua combinada medida a través de ATD/TG (Tabla 26) también concuerda con la evolución de las resistencias mecánicas en las mezclas. Además, la reducción de la relación C/S de los geles C-S-H (Figura 53) causada por las adiciones minerales en las mezclas ternarias debe contribuir a las mejores resistencias a largo plazo [63, 64].

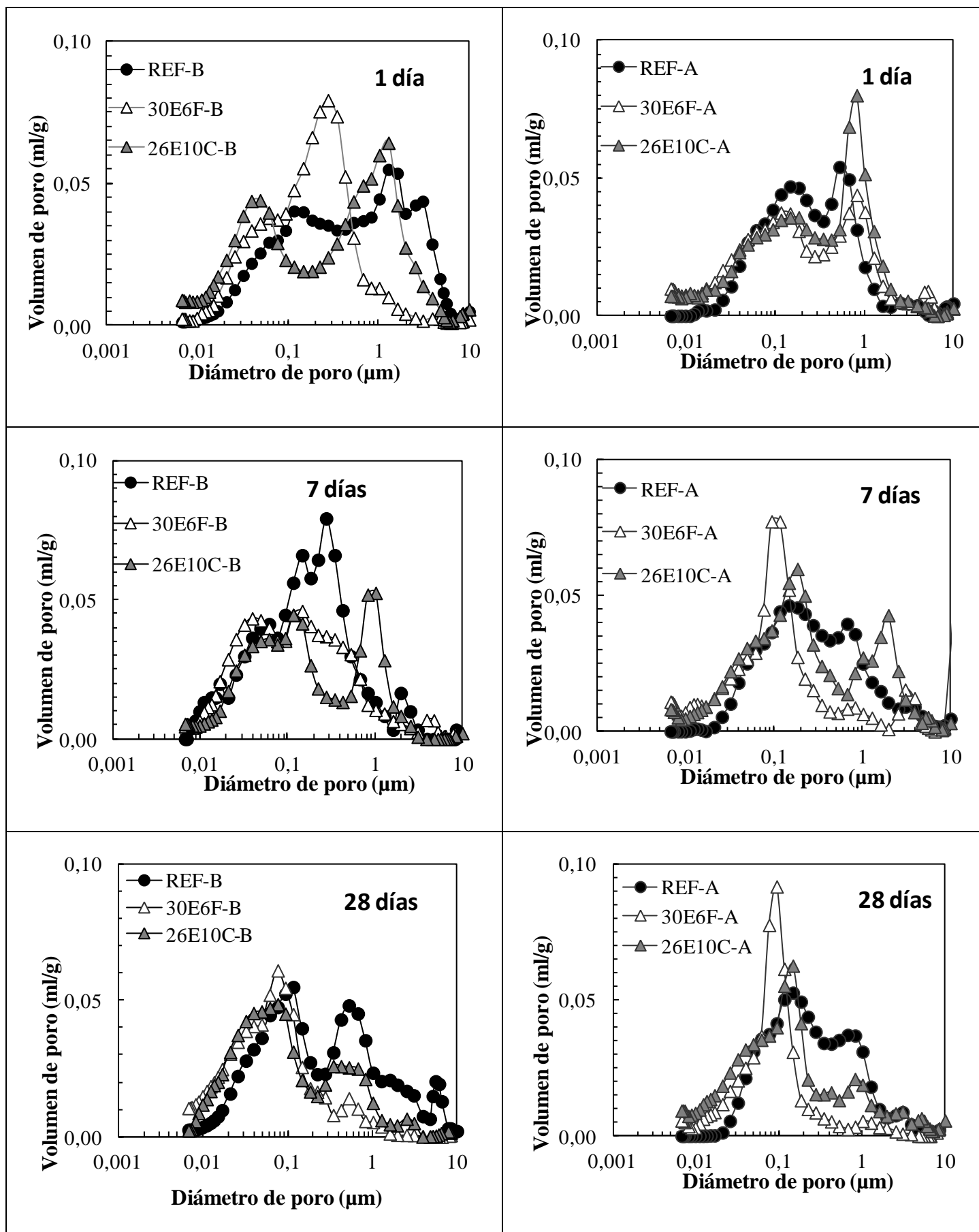
La inclusión de adiciones minerales contribuye significativamente en el descenso de la porosidad total en comparación con su referencia en las mezclas basadas en el OPC con bajo contenido en álcalis y C_3A , especialmente a largo plazo, mientras que en las basadas en el OPC-A, esto solo ocurre en la mezcla ternaria con FC (30E6F-A).

En cuanto a la comparación de las mezclas ternarias con sus homólogas formuladas con diferente OPC, entre 30E6F-B y 30E6F-A no hay diferencias significativas, pero sí entre 26E10C-B y 26E10C-A a 90 días, por lo que la reactividad de la CV debe ser más dependiente del tipo de OPC empleado que la de la ESC. Esta menor reactividad de las

CV en 26E10C-A explicaría el menor contenido en Al a 90 días de hidratación en su fase acuosa que en la de 26E10C-B, al contrario de lo que ocurre a edades más tempranas de hidratación (Tabla 21), cuando las CV han tenido muy poca reactividad independientemente del OPC empleado, aunque hay que tener en cuenta que la reactividad de las CV es aún muy escasa a esos 90 días de hidratación [69, 70, 165]. Además, la identificación de monosulfato en 26E10C-A por DRX (Figura 36) y ATD/TG (Figura 45) a 90 días de hidratación, que estaría relacionado con una menor estabilización de la etringita, y por tanto, con un menor volumen de productos de hidratación debido a su baja densidad [8], llevaría a la menor evolución de las prestaciones mecánicas a esa edad en comparación con las demás mezclas.

La conclusión general que se obtiene del estudio de las resistencias mecánicas en las formulaciones diseñadas con ambos OPC, es que tanto la evolución de las referencias sin adiciones minerales, como el efecto de éstas, dependen en gran medida de la composición del OPC empleado. Así, en mezclas ternarias con un OPC bajo en álcalis y C_3A se obtienen ganancias de resistencias mecánicas similares a las medidas en su referencia sin adiciones minerales, mientras que con un OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A , la pérdida de resistencias mecánicas iniciales de las mezclas ternarias respecto al mortero sin adiciones es más significativa.

En la Figura 58 se compara la evolución de la distribución del tamaño de poro de estas mezclas ternarias (y de las referencias sin adiciones minerales con fines comparativos).



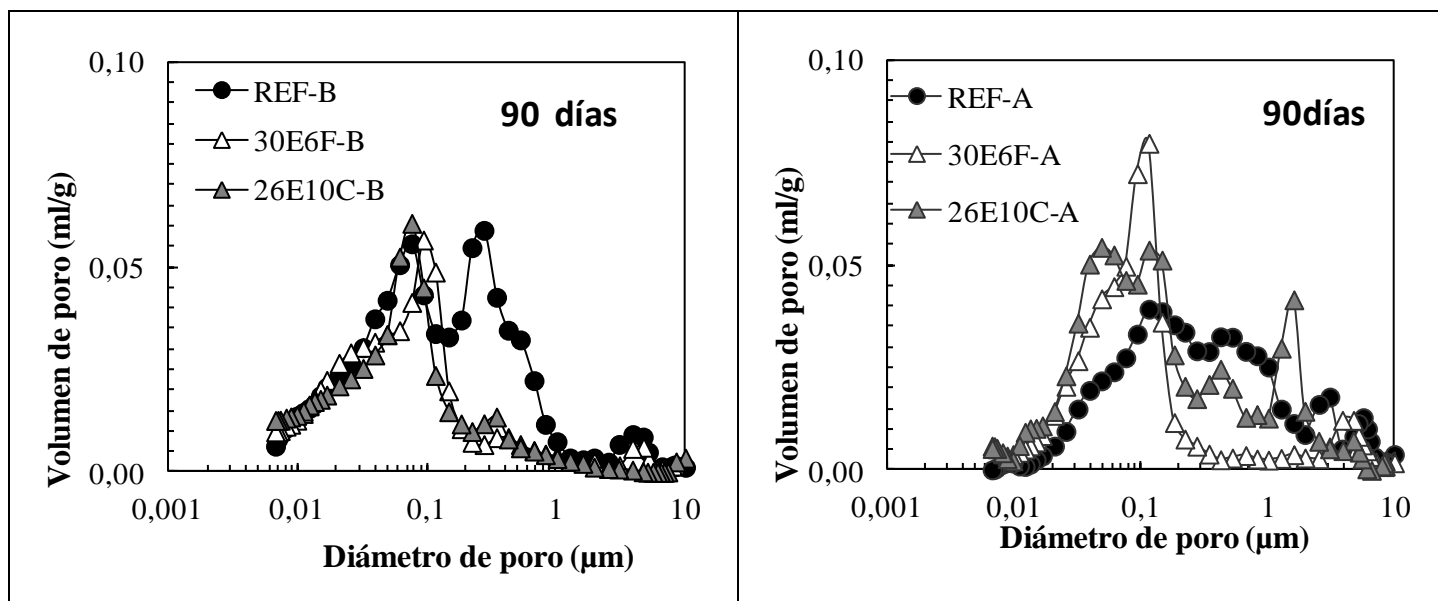


Figura 58. Evolución de la distribución del tamaño de poro de las mezclas ternarias formuladas con ambos OPC (y de sus respectivas referencias).

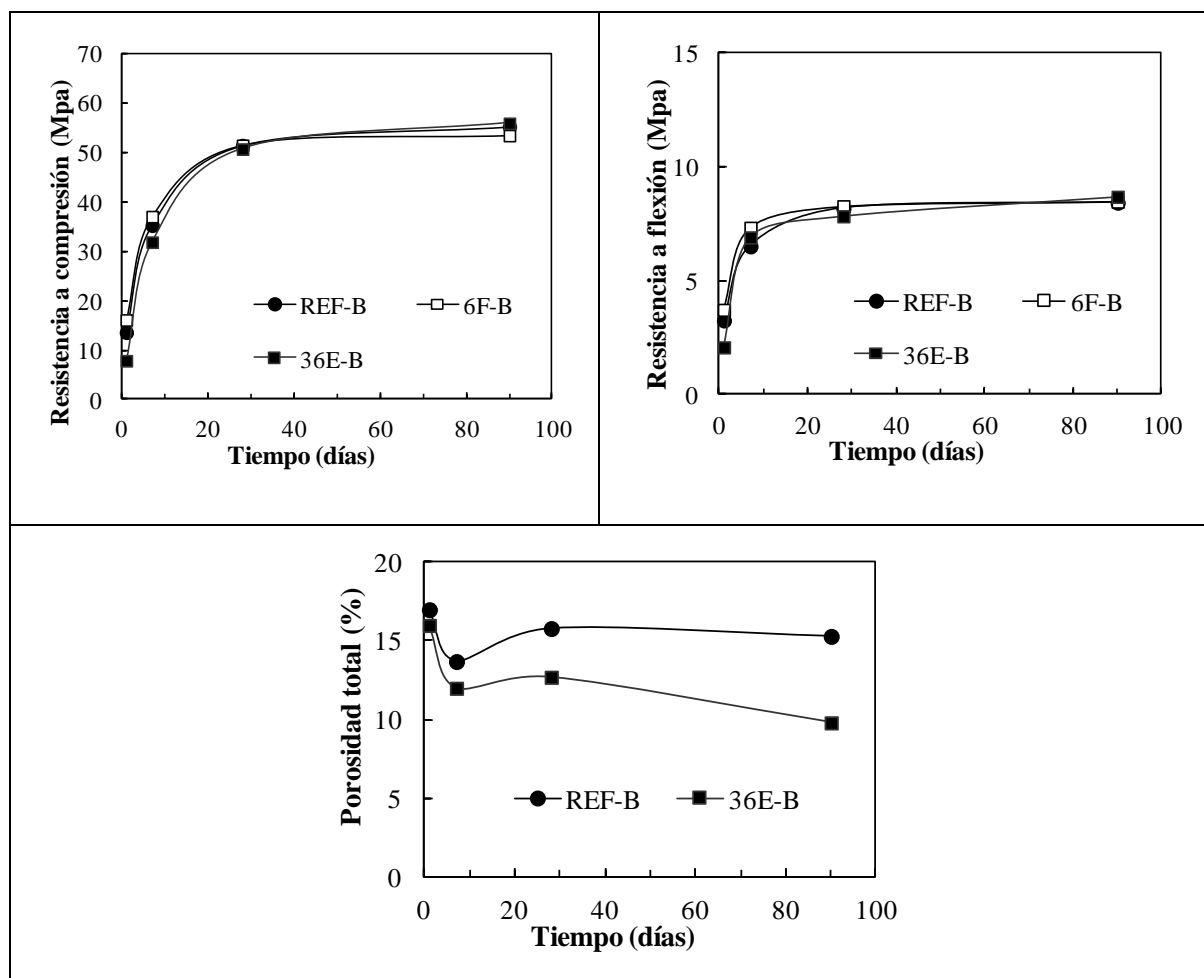
En el primer día de hidratación, las mezclas basadas en el OPC-A, de mayor contenido en álcalis y C_3A , presentan una estructura más refinada que sus homólogos con OPC-B, consecuencia de sus procesos iniciales de hidratación más rápidos y que causan menores tiempos de fraguado (Tabla 16) y mayores flujos de calor liberados en las primeras horas de hidratación (Figuras 26 y 27), así como porosidades totales inferiores (Figura 57). Por su parte, las mezclas basadas en el OPC-B presentan una estructura más refinada que su referencia (REF-B), lo cual no ocurre en las basadas en el otro OPC, lo que a su vez concuerda con las resistencias mecánicas iniciales medidas (Figura 57).

A edades más avanzadas, la inclusión de adiciones minerales contribuye al refinamiento de la estructura porosa en comparación con sus respectivas referencias, especialmente en las mezclas basadas en el OPC-B a 90 días de hidratación. La ESC puede contribuir a una red de poros más refinada, especialmente a medio-largo plazo [47-49], debido a la formación de geles C-S-H adicionales por sus propiedades hidráulicas [50].

En 26E10C-B y 26E10C-A, las CV también pueden tener un efecto importante en el refinamiento y en el descenso de la porosidad total a edades avanzadas de hidratación [78, 79]. En todos los casos, las mezclas ternarias basadas en OPC-B presentan una mayor concentración de poros pequeños a 90 días de hidratación respecto a REF-B, lo cual se correlaciona también con las resistencias mecánicas medidas a esas edades (Figura 57).

Debido a las mejores prestaciones mecánicas de las mezclas basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A con respecto a su referencia (gracias fundamentalmente a sus prácticamente nulas penalizaciones iniciales), se ha realizado un estudio más detallado en otras mezclas basadas en el OPC-B, incluyendo formulaciones binarias, formulaciones ternarias con distintos porcentajes de sustitución e incluso una formulación homóloga a 30E6F-B pero fabricada con un fíller calizo más puro (30E6F*-B).

Primeramente, en la Figura 59 se detalla la evolución de las resistencias mecánicas a compresión y a flexión, de la porosidad total y de la distribución del tamaño de poro de mezclas binarias formuladas con el OPC-B (además de REF-B como referencia).



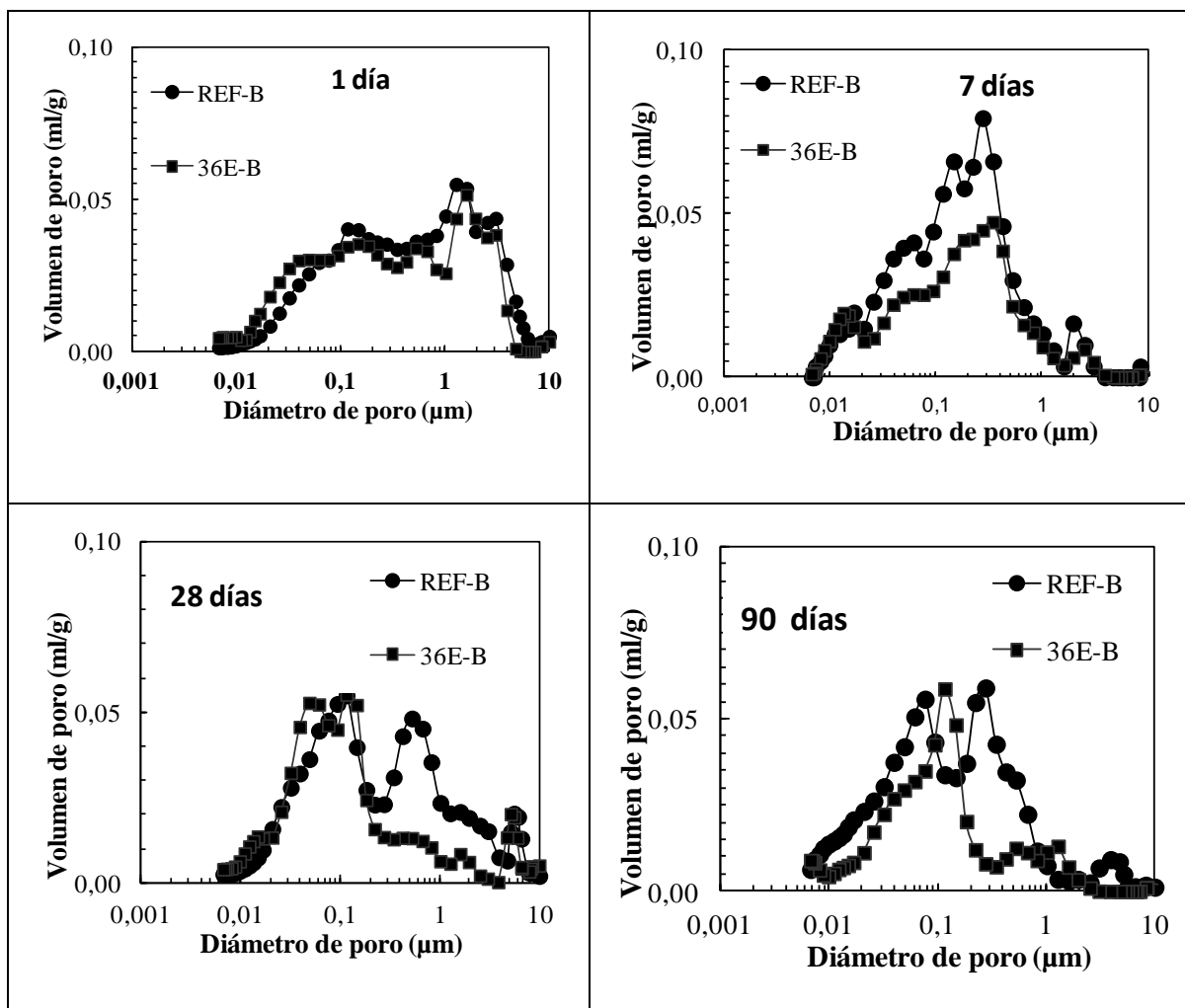


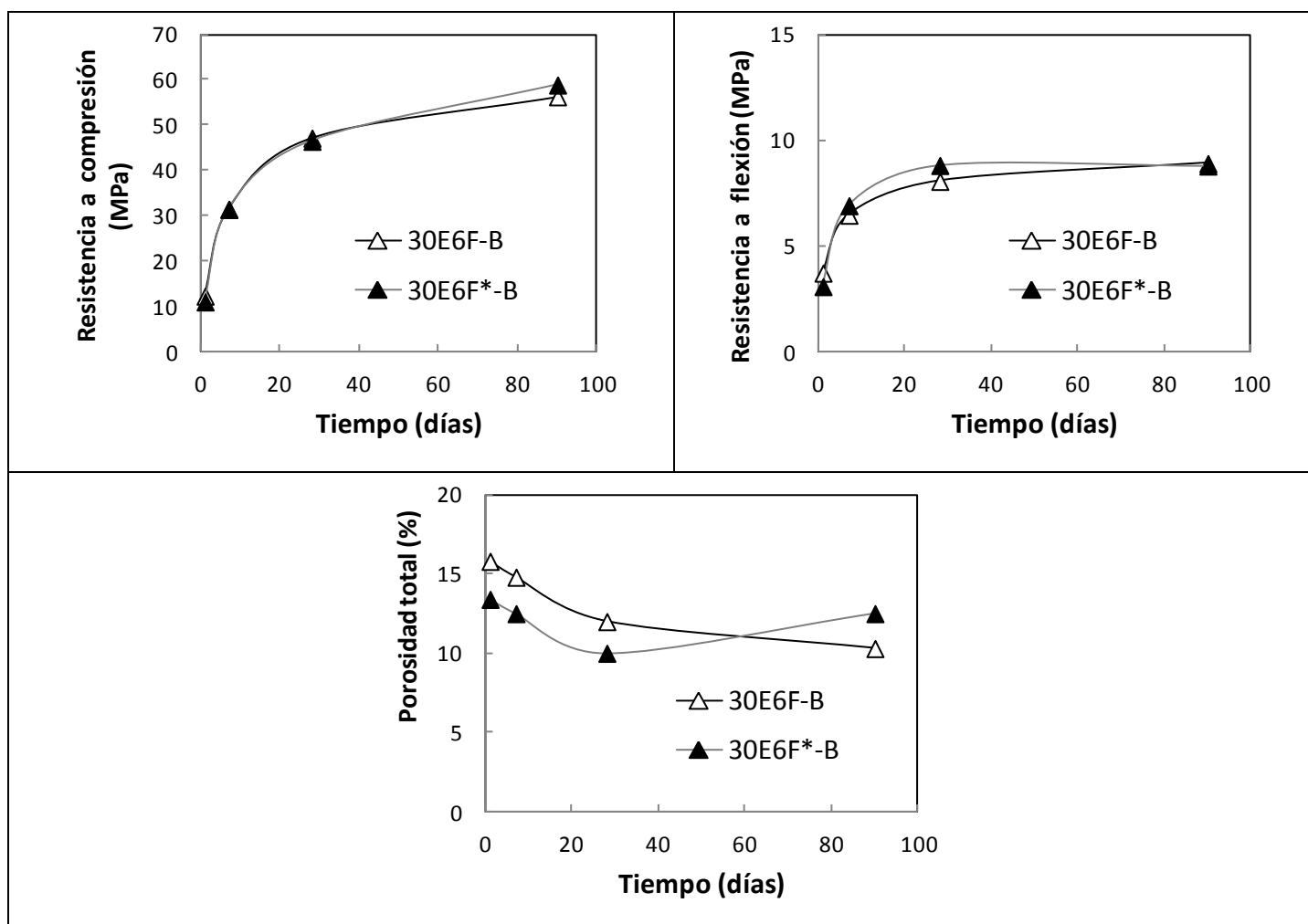
Figura 59. Evolución de las resistencias mecánicas a compresión y a flexión, de la porosidad total y de la distribución del tamaño de poro de mezclas binarias formuladas con OPC-B (y de REF-B).

A 1 día de hidratación la mezcla binaria 6F-B presenta valores de resistencias mecánicas incluso superiores a REF-B, por el efecto fíller del FC. En cambio, el uso de un 36% de ESC afecta de manera muy significativa a las resistencias iniciales a flexotracción (descenso de hasta el 30% en comparación con su referencia) y compresión (más del 40%). Estos efectos de ambas adiciones por separado concuerdan con lo publicado en la literatura por otros autores [17, 82]. En cambio, como se ha visto en la Figura 57, sustituyendo un 6% de ESC por FC en 30E6F-B, se minimiza mucho esa pérdida, e incluso se supera en el caso de la flexotracción, por lo que es evidente el papel clave que tiene la sinergia inicial entre los materiales en la hidratación del material. Con el paso de los días de hidratación, las resistencias mecánicas de 36E-B se van igualando a las de REF-B por la reactividad de la ESC. Además, en 6F-B el efecto

dilución del FC conduce a peores resultados que la binaria con ESC, e incluso que REF-B a compresión, a edades más avanzadas.

En cuanto a la distribución del tamaño de poro, a 1 día de hidratación, comparando la mezcla binaria con ESC (36E-B) con 30E6F-B (Figura 58), cuyas composiciones sólo difieren en el 6% de sustitución de ESC por FC en la ternaria, se observa como ese pequeño porcentaje de FC favorece un mayor refinamiento de la estructura porosa, particularmente en la región de 1 a 10 μm , al igual que conduce a una mejora significativa de las resistencias mecánicas. A mayores días de hidratación, la mezcla binaria con ESC consigue un porcentaje de poros por debajo de 0,05 μm menores a las de REF-B a todas las edades analizadas. Estos resultados a medio y largo plazo concuerdan con sus buenas prestaciones mecánicas en esas edades.

En la Figura 60 se comparan la evolución de la resistencia a compresión y a flexión, de la porosidad total y de la distribución del tamaño de poro de las dos formulaciones homólogas con distinto tipo de fíller calizo.



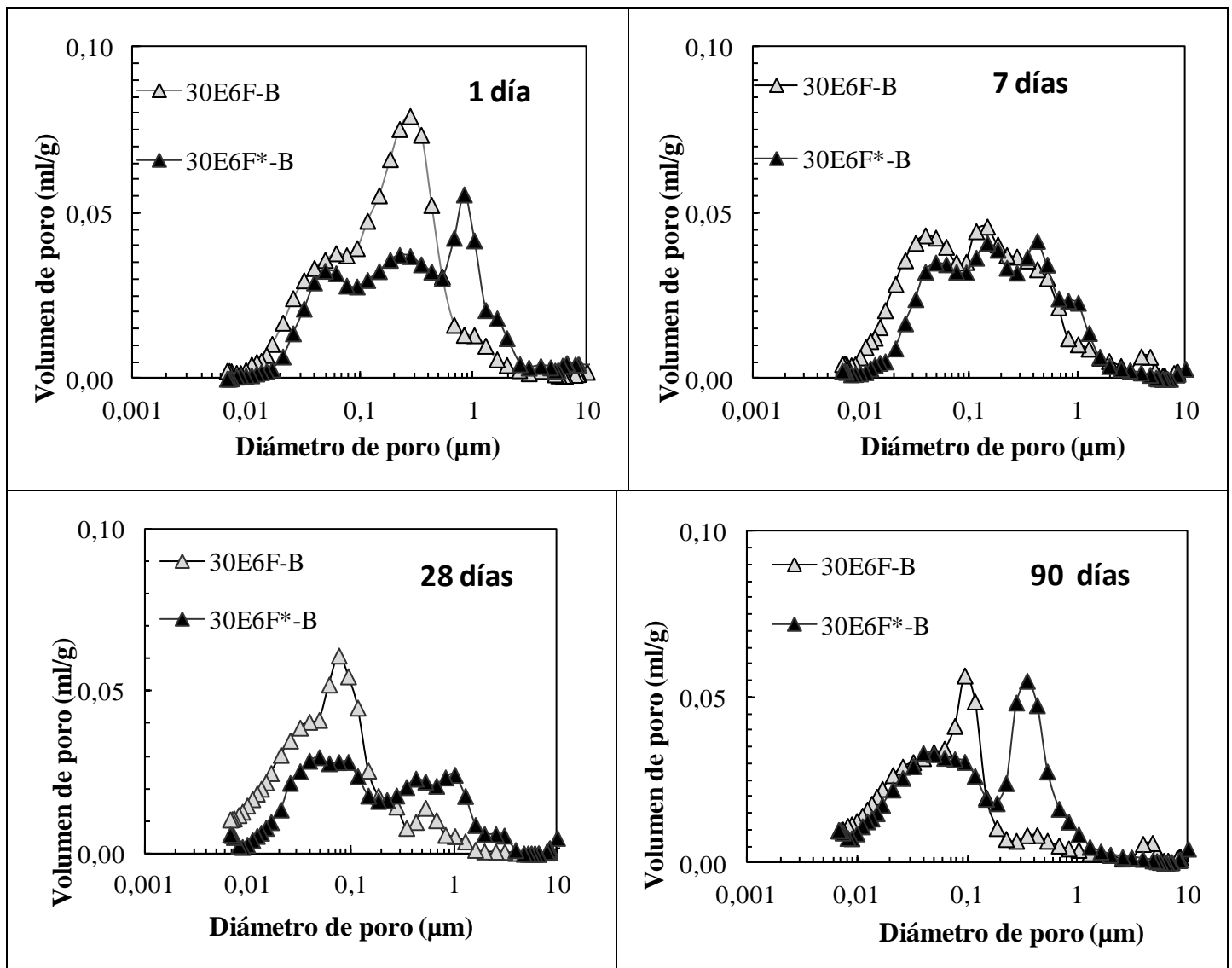
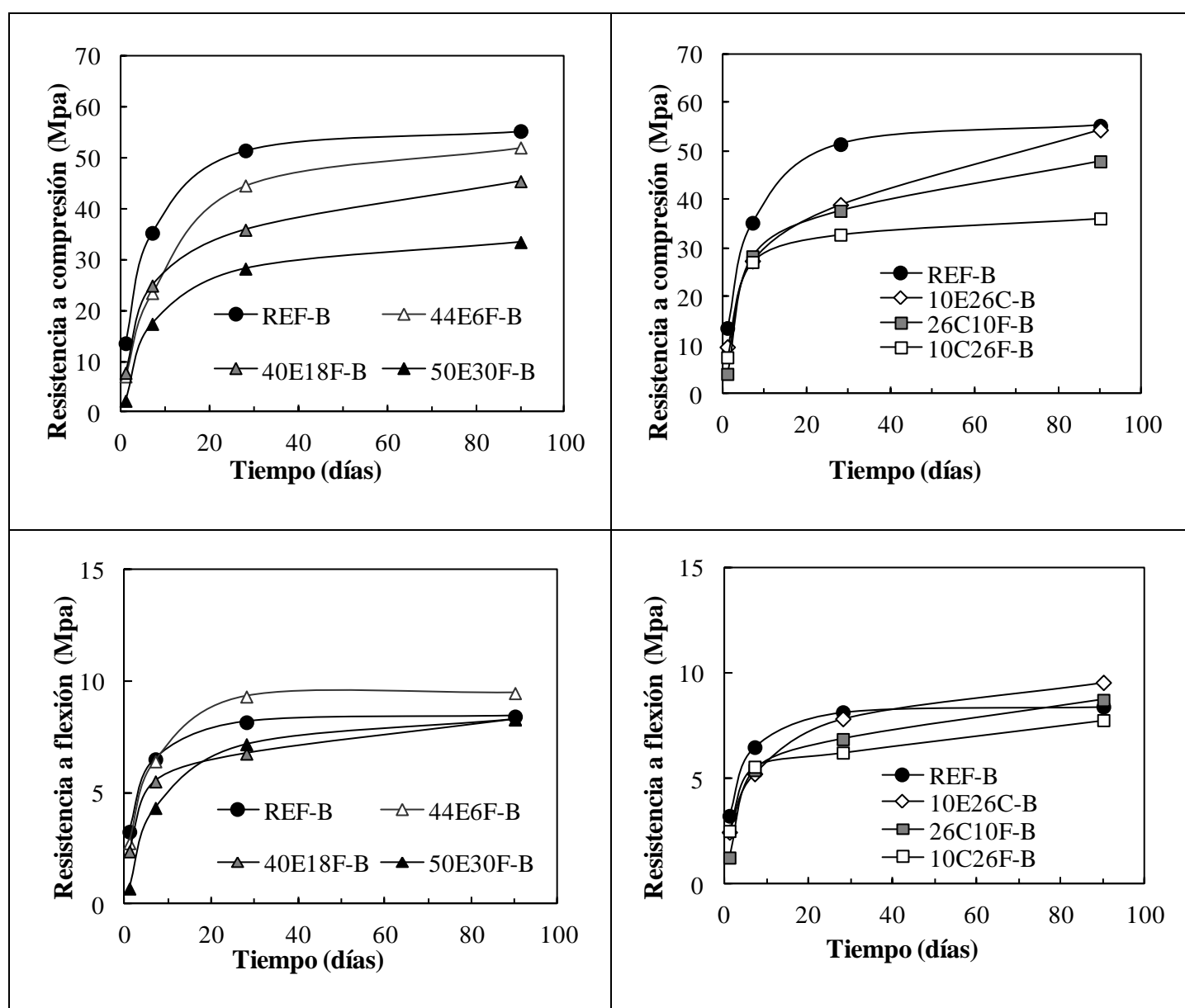


Figura 60. Comparación de la evolución de la resistencia a compresión y a flexión, de la porosidad total y de la distribución del tamaño de 30E6F-B y 30E6F*-B.

Sus resistencias mecánicas son muy similares entre sí y con respecto a su referencia sin adiciones minerales (Figura 56). En cuanto a la porosidad, en el primer día de hidratación la mezcla con el fíller calizo más puro presenta una porosidad total menor y una estructura más refinada que la de su homóloga con el de menor pureza. Posteriormente, a 7 días de hidratación la estructura está ligeramente más refinada en 30E6F-B, pero la porosidad total sigue siendo menor en 30E6F*-B. Después ambas porosidades totales bajan mucho, especialmente en 30E6F-B que además también presenta una estructura más refinada, evolución que se mantiene a 90 días de curado, cuando también su porosidad es sensiblemente menor a la de 30E6F*-B. Por lo tanto, en vista de todos los resultados físico-mecánicos obtenidos para ambas muestras, parece evidente que el empleo de un FC con una pureza inferior no afecta negativamente a los

resultados mecánicos obtenidos, e incluso se pueden conseguir mejoras en cuanto al refinamiento de la estructura a largo plazo, al menos en la formulación analizada con un OPC bajo en álcalis y C₃A, y ESC.

En la Figura 61 se muestran la evolución de resistencias a compresión y flexión, y de la porosidad total de mezclas ternarias formuladas solo con el OPC-B (además de REF-B como referencia). Se trata de mezclas ternarias con combinaciones de ESC y FC superiores al 36% (izquierda), es decir, con porcentajes de sustitución similares a los de los CEM V, y de mezclas ternarias con un 36% de sustitución, es decir, con porcentajes de sustituciones similares a los de los CEM II, formadas por CV y ESC o FC (derecha).



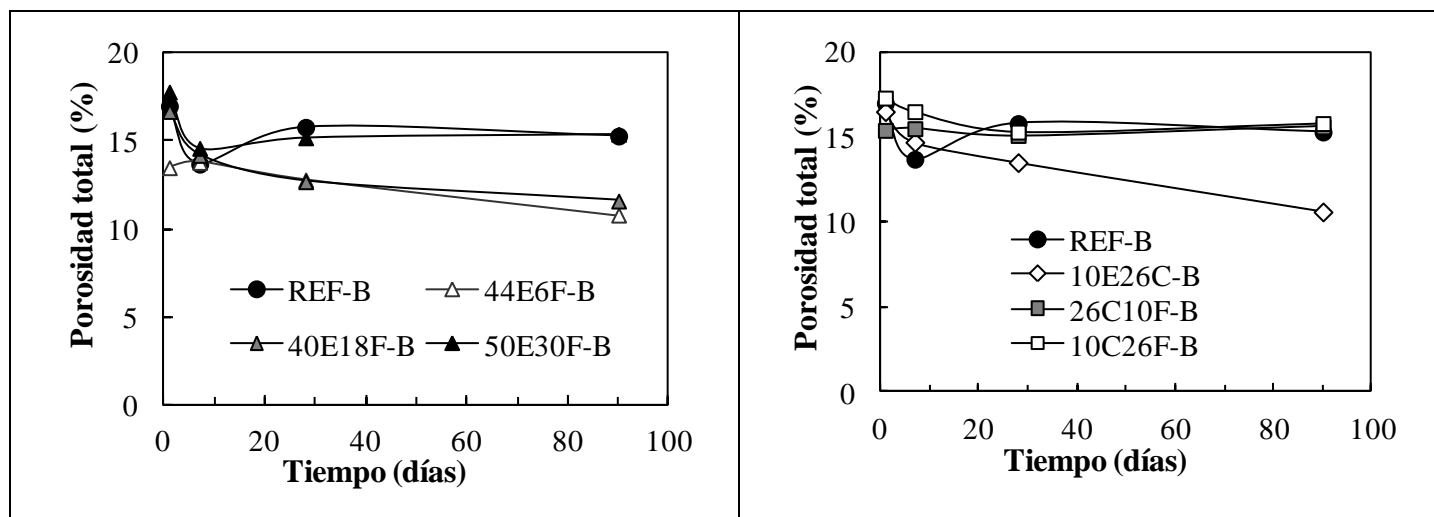


Figura 61. Evolución de las resistencias mecánicas a compresión y a flexión, y de la porosidad total de mezclas ternarias formuladas solo con el OPC-B (y de REF-B).

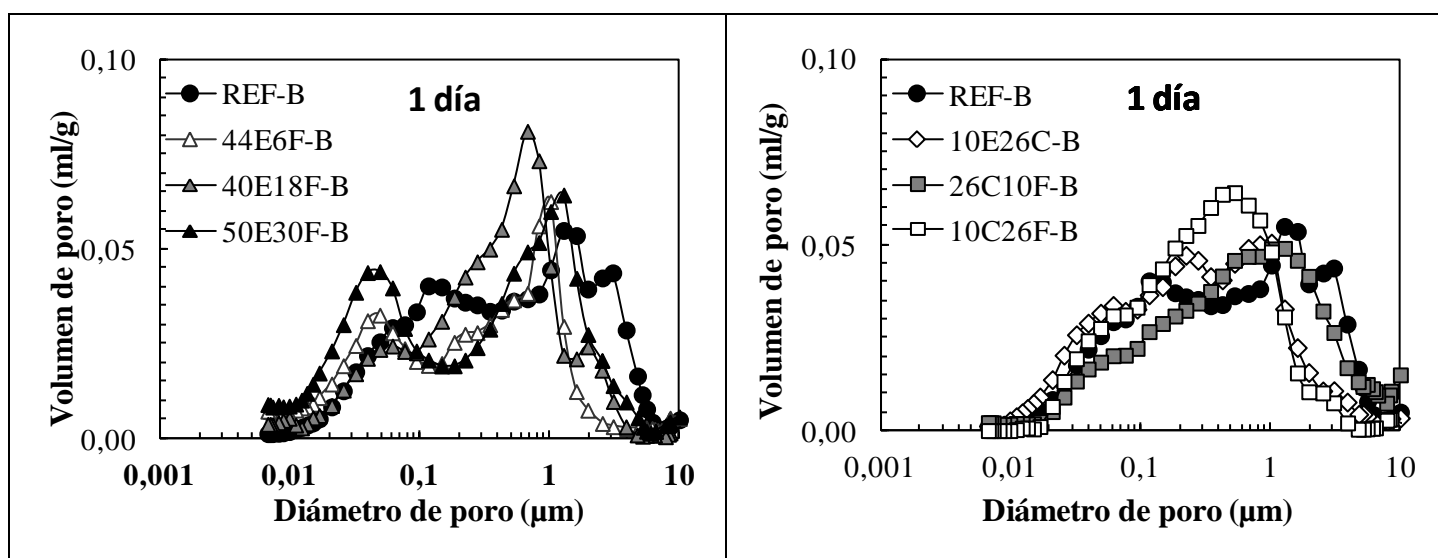
En las edades iniciales de hidratación, las mezclas ternarias con un 36% de sustitución de OPC (10E26C-B, 26C10F-B y 10C26F-B) tienen una reducción importante de resistencias mecánicas respecto a REF-B y a las mezclas ternarias 30E6F-B y 26E10C-B (Figura 57). Esto se podría asociar con los contenidos iniciales detectables de Si en la fase acuosa de 10E26C-B y 26C10F-B (Tabla 23), mientras que en 30E6F-B y 26E10C-B (Tablas 20 y 21) el Si se agota formando productos de hidratación como geles C-S-H. El aumento de sustitución de OPC por materiales inicialmente menos reactivos que él conduce a que a pesar del efecto filler inicial de las adiciones minerales, la pérdida de resistencias sea muy significativa. De hecho, comparando los datos de la mezcla 44E6F-B con los de la mezcla 30E6F-B (Figura 57) se observa como un incremento de sustitución de la ESC del 30 al 44%, tiene cierto efecto de limitar las propiedades mecánicas iniciales alcanzadas, disminuyendo la importancia del efecto filler. En el caso de las porosidades totales iniciales de las mezclas, no hay un efecto tan significativo como en el caso de las resistencias mecánicas. De hecho, en todas las mezclas ternarias con ESC y FC, la porosidad total es menor que en REF-B, a pesar del alto grado de sustitución, salvo en el caso de 50E30F-B, en el que el 80% de sustitución es muy alto, aunque la porosidad total es solo un 7% mayor que en REF-B.

A edades más avanzadas, todas las mezclas permanecen muy por debajo de las resistencias de REF-B, excepto 10E26C-B a 90 días de hidratación, debido a la reactividad tardía de las CV que conduce a una ganancia importante entre los 28 y los 90 días de hidratación (que de hecho, por ATD/TG se midió una cantidad de agua

combinada notablemente superior en 10E26C-B que en 26C10F-B (Tabla 27)), y salvo en la mezcla 44E6F-B, en la que el FC no limita excesivamente la ganancia de resistencias mecánicas a largo plazo debido a su bajo contenido. En cuanto a la porosidad total, en las mezclas con ESC y FC va disminuyendo en mayor medida que en la referencia, de tal manera que a 90 días de hidratación, la porosidad de 40E18F-B y 44E6F-B es bastante inferior a REF-B y la de 50E30F-B es solo un 5% superior.

En vista de todos los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de los morteros, es evidente la necesidad de combinar adiciones minerales con distintas propiedades para obtener mezclas con un relativo alto porcentaje de sustitución de OPC, en las que la sinergia entre éste y las adiciones minerales cause unas buenas prestaciones mecánicas independientemente de la edad de hidratación, siempre y cuando este OPC tenga un contenido bajo en C_3A y álcalis. Sin embargo, la sustitución de OPC-B por adiciones minerales en cantidades superiores o iguales al 50% en masa limita significativamente la ganancia de resistencias mecánicas en las etapas iniciales de la hidratación, y especialmente, en aquellas mezclas sin FC como adición. Además, en aquellas sin ESC, las bajas prestaciones mecánicas se mantienen a edades mucho más avanzadas de hidratación debido a la baja reactividad de las CV y del FC en las mismas edades.

En la Figura 62 se muestra la evolución de la distribución del tamaño de poro de estas mezclas ternarias formuladas solo con el OPC-B (además de REF-B como referencia).



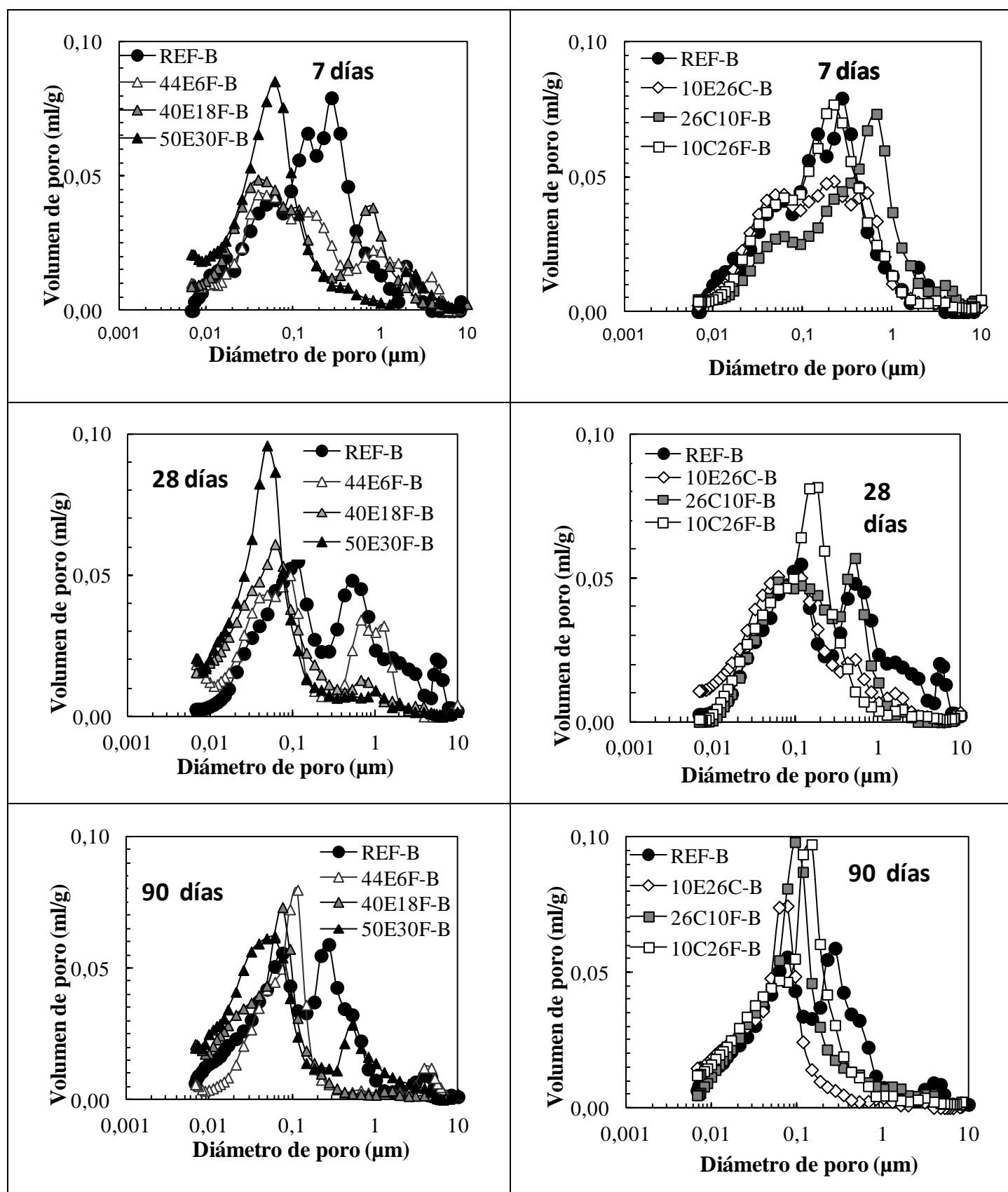


Figura 62. Evolución de la distribución del tamaño de poro de las mezclas ternarias formuladas solo con el OPC-B (y de REF-B).

Las mezclas ternarias que se reflejan en la Figura 62 presentan un refinamiento inicial similar, mejorando ligeramente los resultados de REF-B, ya que, a los efectos positivos de la ESC y el FC, hay que añadir el efecto de las CV en la microestructura del material, puesto que su efecto de incentivar la hidratación inicial del clínker del OPC, al aumentar la relación entre el agua y el material susceptible de ser hidratado [71], predomina sobre su baja reactividad inicial. Cabe destacar también que en la comparación entre las dos mezclas con CV y FC en su composición, la que posee mayor contenido de FC presenta un mayor refinamiento de poro, debido al efecto nucleante que ejerce el FC en la hidratación del clínker. Por lo tanto, la sustitución en un 50% en masa o superior de OPC-B por dos adiciones minerales con propiedades sinérgicas puede no afectar negativamente, e incluso mejorar, la estructura porosa de la mezcla ternaria resultante respecto a la referencia sin adiciones en el primer día de hidratación, aunque el desarrollo de resistencias mecánicas en estas mezclas sí se ve muy limitado en las primeras etapas de hidratación, debido a la menor formación de productos hidratados por el menor contenido en OPC.

Según todos los resultados obtenidos de propiedades físico-mecánicas de las mezclas ternarias a 1 día de hidratación, se puede concluir que usando el OPC bajo en álcalis y C_3A , se pueden desarrollar formulaciones ternarias con un porcentaje de sustitución inferior al 50% que presenten un mayor refinamiento de poro y unas resistencias mecánicas muy similares a su referencia sin adiciones, sobre todo en mezclas como 30E6F-B y en menor medida, 26E10C-B, en las que el efecto sinérgico entre el OPC-B, la ESC y el FC o las CV, permite un buen desarrollo físico-mecánico del material resultante. En cambio, las mismas combinaciones de adiciones con el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A provocan inicialmente unas resistencias mecánicas muy inferiores a las alcanzadas por la referencia sin adiciones, además de no conseguir una mejora del refinamiento de la estructura porosa.

A edades más largas de hidratación, en cuanto a las mezclas ternarias con un 36% de sustitución, solo las que tienen ESC en su composición consiguen refinamientos claramente inferiores a los que presenta la referencia. Las mezclas con FC y CV presentan resultados muy similares a los de REF-B, debido a que los efectos beneficiosos de estas adiciones en la microestructura del material se contrarrestan con su baja reactividad. En cuanto a las mezclas ternarias con ESC + FC en mayor contenido de sustitución, también se observa una mejora progresiva en todas las

muestras, de tal manera que el mayor refinamiento de poro de las mezclas en comparación con REF-B observado en el primer día de hidratación se mantiene a mayores edades, especialmente en 40E18F-B y 44E6F-B.

4.3.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: evolución de las propiedades físico-mecánicas en hormigones.

La mezcla ternaria 30E6F-B fue seleccionada para estos ensayos por sus buenas prestaciones físico-mecánicas en morteros. En primer lugar, se exponen sus resultados a compresión junto a los de REF-B como referencia (Figura 63).

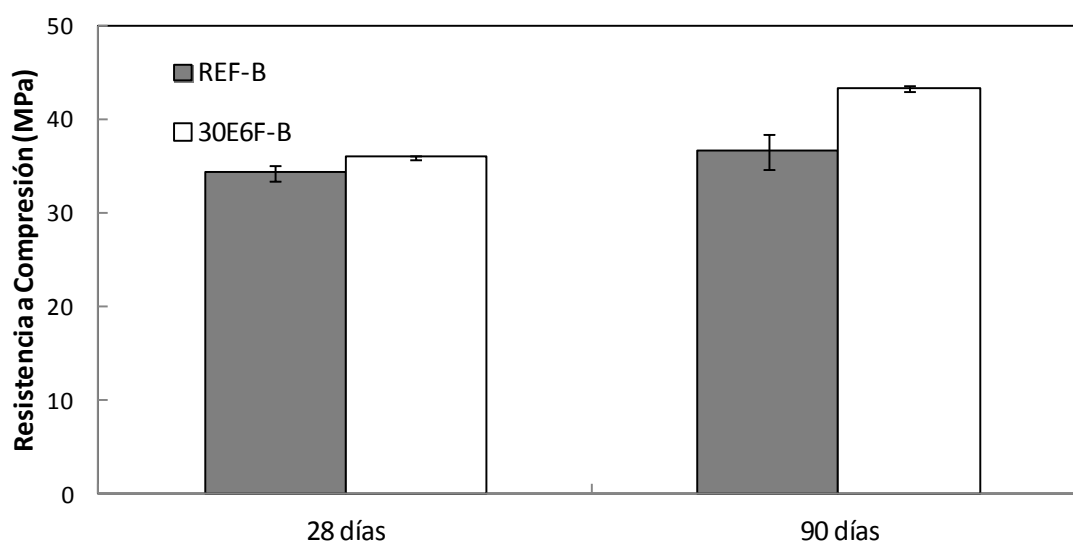


Figura 63. Resistencia mecánica a compresión de hormigones de REF-B y 30E6F-B a 28 y 90 días de curado.

Los resultados de resistencia a compresión son muy similares en ambos hormigones a 28 días, si bien el valor es ligeramente superior en 30E6F-B. Sin embargo, a 90 días de hidratación, el valor de la referencia no crece significativamente pero sí el de la mezcla ternaria debido a la reactividad más lenta de la ESC que del OPC [27], el cual a los 28 días de hidratación ya ha reaccionado en gran medida, por lo que las diferencias son más significativas a esa edad (20% de incremento de 30E6F-B sobre REF-B a 90 días frente a solo un 7% a 28 días). Hay que tener en cuenta la menor relación agua / OPC+ adiciones minerales empleada en el hormigón ternario a igualdad de consistencia en el estado fresco (Tabla 14), lo cual también contribuye, especialmente a los 28 días de

hidratación, a las mayores resistencias alcanzadas por la mezcla ternaria. Estos resultados en hormigón están en consonancia y muestran la misma evolución que los resultados en los morteros fabricados con las mismas formulaciones (Figura 57), pues también el mortero de la mezcla ternaria va mejorando sus resistencias mecánicas en comparación con REF-B conforme se van alcanzando mayores edades de hidratación.

A 28 días de hidratación también se estudió la porosimetría de ambos hormigones. La distribución en el tamaño de poro se muestra en la Figura 64.

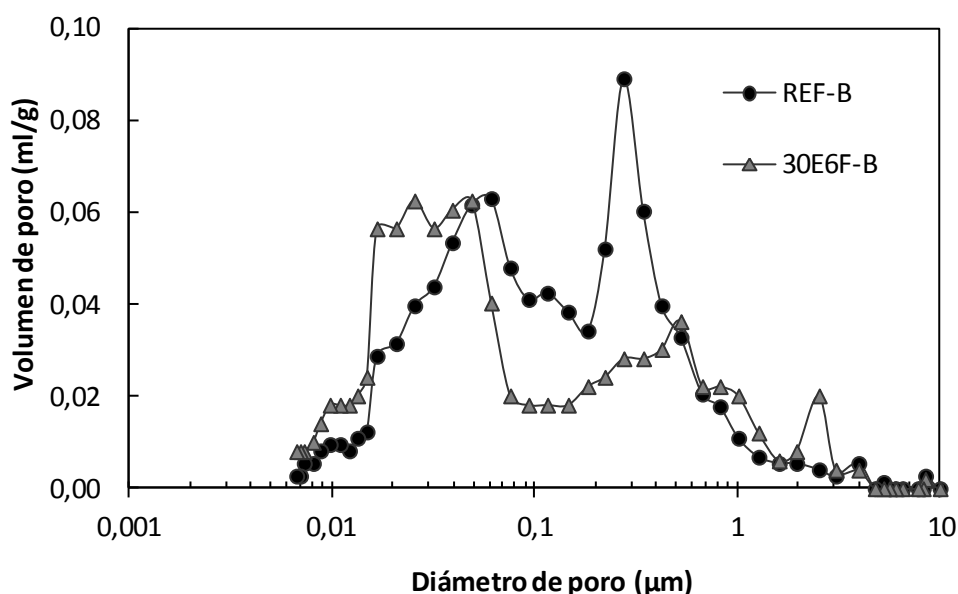


Figura 64. Distribución del tamaño de poro de hormigones de REF-B y 30E6F-B a 28 días de curado.

La mezcla ternaria presenta un mayor refinamiento de la estructura porosa con un menor contenido en poros entre 0,1 y 1 μm. Además, tiene una porosidad total menor que la referencia (10,7% frente a 15,2% en REF-B), debido a los efectos positivos de las adiciones minerales en la estructura de las mezclas ternarias resultantes, en este caso en particular, de la ESC [47-49], por la formación de geles C-S-H (o C-A-S-H) adicionales por sus propiedades hidráulicas [50], y del FC, que actúa como lugares de nucleación para los hidratos iniciales, acelerando de manera significativa la hidratación del OPC [83, 84]. El mayor refinamiento de poro en la mezcla 30E6F-B respecto a REF-B también se observó en morteros (Figura 58), tanto a edades iniciales, como especialmente, a edades más avanzadas (90 días) de hidratación.

Por tanto, desde un punto de vista físico-mecánico, el hormigón formulado con la mezcla ternaria presenta importantes mejoras respecto al fabricado con OPC sin adiciones.

Como conclusión general al estudio de las propiedades físico-mecánicas en morteros y hormigones, cabe destacar que se pueden diseñar formulaciones ternarias con cualquiera de los dos OPC estudiados que igualen o incluso mejoren las propiedades físico-mecánicas respecto a sus referencias a largo plazo, especialmente al combinar adiciones minerales como ESC + FC o CV, y en porcentajes de sustitución no excesivamente altos (por debajo del 50%), aunque a corto plazo, estas mejoras solo se han detectado en las mezclas basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A .

4.4. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: modelización termodinámica de mezclas ternarias.

Con el programa y los criterios expuestos en la parte experimental de la presente tesis, se ha realizado una modelización termodinámica de la hidratación de las mezclas ternarias (además de la de las referencias sin adiciones minerales y mezclas binarias) para estudiar la influencia y la sinergia de las adiciones en la hidratación de las pastas de cemento, analizando la evolución de las principales fases iniciales (anhidros del OPC y adiciones minerales fundamentalmente) y de los productos de hidratación formados y consumidos a lo largo de la hidratación.

Esta herramienta fue empleada con un doble objetivo:

- 1) Corroborar y complementar los resultados experimentales obtenidos en la caracterización de la evolución de las fases sólidas, así como relacionarlos con las resistencias mecánicas medidas en formulaciones estudiadas experimentalmente.
- 2) Predecir la influencia de la variación del contenido en ESC que sustituye al OPC en mezclas ternarias con FC o CV en su composición.

4.4.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland a través de la modelización termodinámica: evolución de las fases sólidas.

Como se ha comentado en la parte experimental, la reactividad de los distintos anhidros de los OPC usada para estos modelos ha sido tomada del modelo original de Parrot y Killoh [7], mientras que la de la ESC y las CV ha sido la obtenida a partir de los ensayos de puzolanicidad (Tabla 11). Por su parte, del FC solo el contenido en CaCO_3 fue considerado como reactivo.

Modelos termodinámicos de las pastas de referencia sin adiciones minerales.

En primer lugar, se muestran los modelos termodinámicos de la evolución de la hidratación de REF-B (Figura 65) y REF-A (Figura 66) considerando 100 gramos de OPC, en los que el material de partida son los anhidros, el yeso y el CaCO_3 de cada OPC, que con el avance de la hidratación se van consumiendo mientras van apareciendo los distintos productos de hidratación.

Los modelos termodinámicos de ambas pastas de referencia reflejan la evolución de la hidratación que se ha ido caracterizando experimentalmente a través de distintas técnicas. Además, ponen de manifiesto que los principales cambios se producen en los primeros días de hidratación y corroboran que a edades más avanzadas la hidratación de las pastas se estabiliza sin apenas evolución de fases.

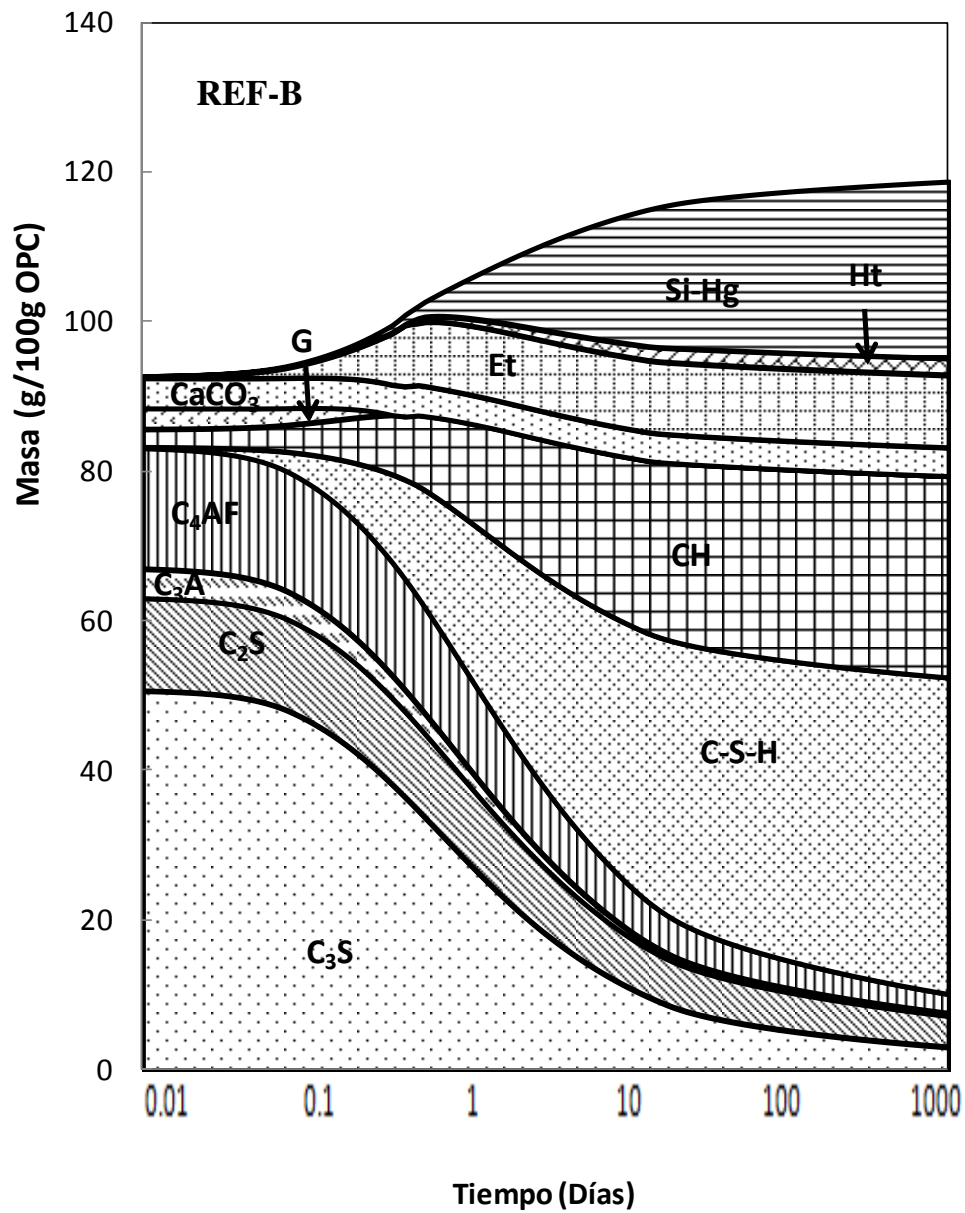


Figura 65. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de REF-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Ht: Hidrotalcita, Si-Hg: Si-hidrogranate.

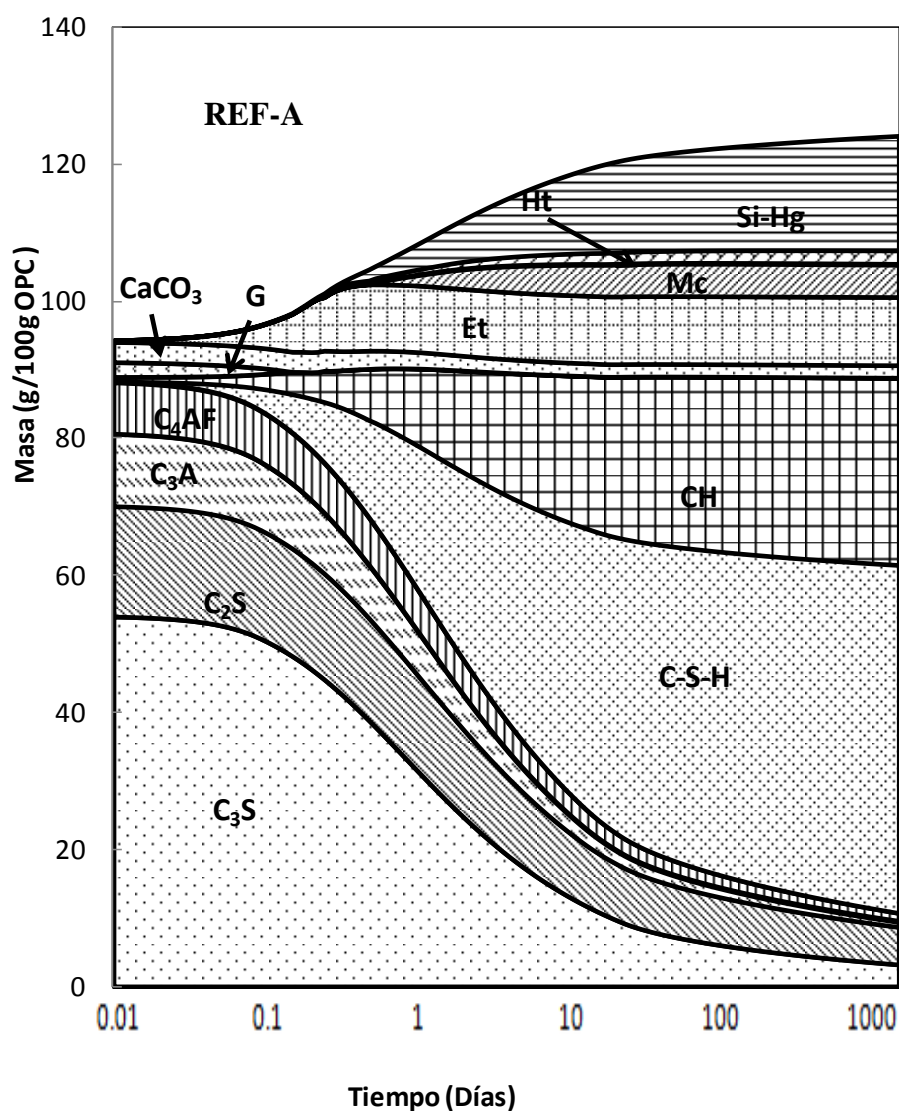


Figura 66. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de REF-A. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita. Si-Hg: Si-hidrogranate.

Para ambas referencias, los principales productos de hidratación que se forman según los cálculos de los modelos termodinámicos conforme van reaccionando sus anhidros son geles C-S-H, portlandita, etringita y Si-hidrogranate, además de monocarboaluminato en el caso de REF-A. Además, acorde con los cálculos de los modelos, también se formaría como fase minoritaria hidrotalcita en ambos casos. La formación de monocarboaluminato en REF-A se ha confirmado experimentalmente a través de los DRX (Figura 32), al igual que su ausencia en REF-B (Figura 31). Además, experimentalmente se ha identificado la presencia de geles C-S-H, portlandita, etringita y calcita, la cual según los cálculos de los modelos termodinámicos de REF-B y REF-A

solo reaccionaría parcialmente. Por su parte, el yeso, acorde con los modelos, se disolvería muy rápidamente, por lo cual no se podría identificar por los DRX, y causaría los altos contenidos en S de la fase acuosa de ambas pastas (Tabla 19). Esta rápida disolución del yeso también se ha detectado por otros autores [53]. Los cálculos de los modelos predicen una importante formación de Si-hidrogranate, compuesto identificado en REF-B y REF-A por DRX (Figuras 31 y 32), a pesar de los inconvenientes de su identificación mediante las técnicas convencionales de caracterización [146]. La formación de monocarboaluminato identificada experimentalmente en REF-A es más tardía de lo que el modelo predice. Por otro lado, el modelo termodinámico de REF-B no predice la formación del monosulfato detectado (aunque con baja estabilidad y abundancia) experimentalmente a 90 días de hidratación por DRX (Figura 31).

En la Figura 67 se compara el contenido de cada fase sólida a 90 días de hidratación de distintas pastas, incluidas las referencias sin adiciones minerales, acorde con los cálculos de sus modelos termodinámicos. Los contenidos calculados de las mezclas binarias y ternarias formulados con ambos OPC también se incluyen en la Figura 67, aunque sus modelos se mostrarán y comentarán más adelante.

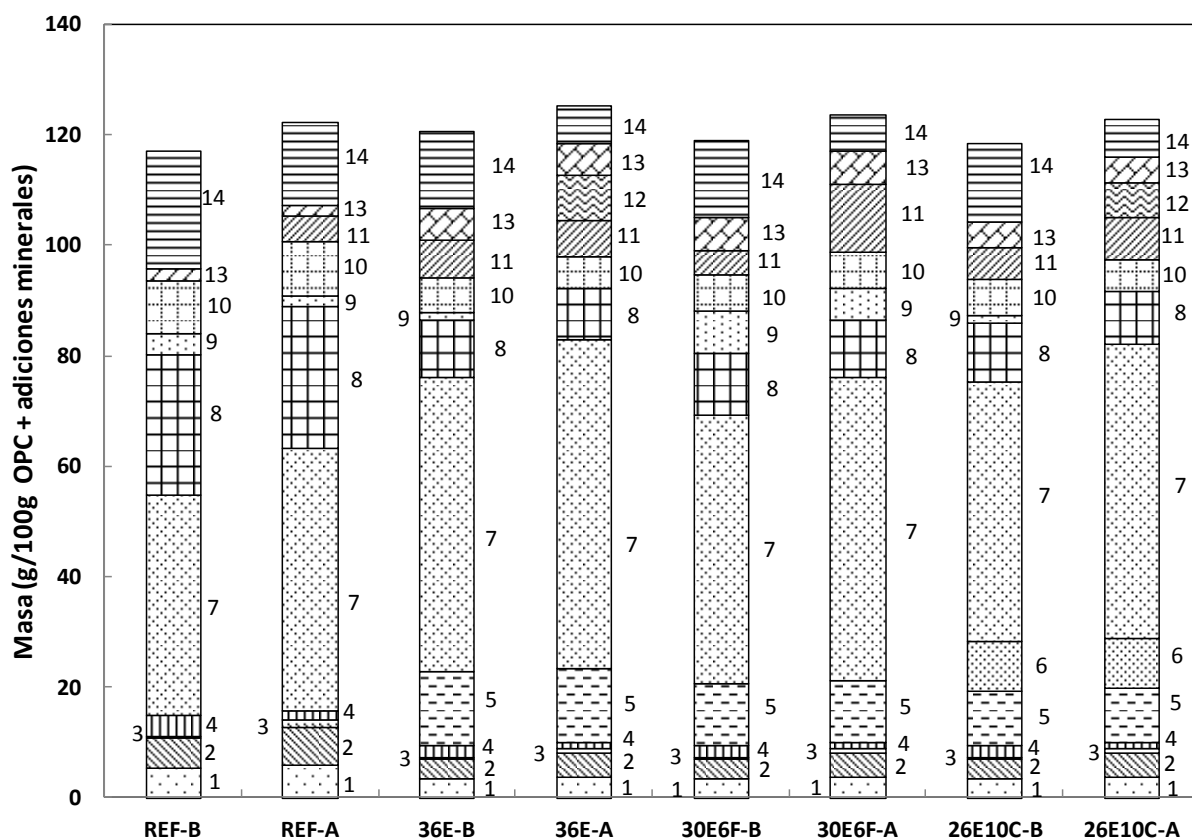


Figura 67. Comparativa del contenido en fases sólidas a 90 días de hidratación en pastas de referencia, binarias y ternarias. 1: C_3S , 2: C_2S , 3: C_3A , 4: C_4AF , 5: ESC, 6: CV, 7: Gel C-S-H, 8: Portlandita, 9: $CaCO_3$, 10: Etringita, 11: Monocarboaluminato, 12: Hemicarbonato, 13: Hidrotalcita, 14: Si-hidrogranate.

Cuantitativamente, la principal diferencia entre los cálculos de los modelos de ambas referencias a 90 días de hidratación (y a más avanzadas, dada la alta estabilidad de las pastas a esas edades) es la mayor formación de geles C-S-H en REF-A (48 frente a 40 gramos por 100 gramos de OPC) y la menor formación de Si-hidrogranate (15 frente a 21). El contenido en el resto de fases sólidas es más similar acorde con los cálculos de los modelos termodinámicos de ambas referencias. En cambio, también aparecen diferencias significativas a edades mucho más iniciales de hidratación. En ese sentido, la Tabla 29 compara los contenidos estimados de portlandita y de geles C-S-H según los cálculos de los modelos, con los obtenidos experimentalmente por ATD/TG (portlandita y agua combinada) y con las resistencias mecánicas medidas a compresión en morteros. Los contenidos de portlandita y de geles C-S-H estimados por los cálculos de los modelos se han normalizado a 100 gramos de pasta hidratada para poder compararlos con los obtenidos por ATD/TG. Aunque serán comentados posteriormente, en la Tabla

29 se incluye también la información relativa a los modelos de mezclas binarias y ternarias desarrolladas con los dos tipos de OPC.

Tabla 29. Comparativa entre los contenidos en gel C-S-H y portlandita (CH) que predicen los modelos termodinámicos (% en masa), el agua combinada (H) y la cantidad de portlandita medida a través de ATD/TG (% en masa) y las resistencias mecánicas a compresión en morteros (MPa) a 1, 2, 7, 28 y 90 días de hidratación.

Muestra	Tiempo (Días)	Modelos (% masa)		ATD/TG (% masa)		Resistencia a compresión (MPa)
		C-S-H	CH	H	CH	
REF-B	1	19,1	12,1	-	-	13,6
	2	23,1	14,8	13,8	14,1	-
	7	28,8	18,5	15,7	15,9	35,2
	28	32,8	20,9	18,8	17,4	51,4
	90	34,0	21,7	21,8	19,5	55,2
REF-A	1	19,6	10,5	-	-	21,0
	2	25,3	13,7	13,8	12,8	-
	7	32,5	17,5	21,8	15,6	36,3
	28	37,2	20,0	23,4	17,0	43,1
	90	37,1	19,8	22,1	17,3	45,8
36E-B	1	13,5	7,6	-	-	7,8
	2	18,3	9,0	13,5	12,2	-
	7	32,6	8,8	15,3	14,3	31,9
	28	42,4	8,4	16,1	14,1	50,7
	90	44,0	8,7	17,2	14,1	55,9
36E-A	1	14,8	6,7	-	-	-
	2	20,5	7,9	-	-	-
	7	35,6	7,8	-	-	-
	28	45,7	7,1	-	-	-
	90	47,5	7,3	-	-	-
30E6F-B	1	13,6	7,3	-	-	12,3
	2	18,0	8,7	11,7	10,9	-
	7	30,4	9,1	14,8	11,0	31,4
	28	39,2	9,2	15,1	10,8	47,2
	90	40,7	9,5	17,9	11,3	56,3
30E6F-A	1	14,8	6,6	-	-	12,7
	2	20,0	7,9	12,9	8,7	-
	7	33,4	8,1	16,2	10,7	33,4
	28	42,6	8,2	19,7	9,9	46,4
	90	44,4	8,5	23,5	9,9	56,9
26E10C-B	1	13,2	7,7	-	-	10,8
	2	17,4	9,2	11,6	10,7	-
	7	29,6	9,1	13,3	11,4	31,4
	28	38,1	8,7	14,9	11,0	49,5
	90	39,5	9,1	18,3	11,2	59,9
26E10C-A	1	14,6	6,8	-	-	11,8
	2	19,7	8,1	13,1	9,2	-
	7	32,6	8,1	18,9	9,6	30,0
	28	41,7	7,6	18,4	10,4	42,1
	90	43,3	7,8	24,2	10,9	55,2

Según los cálculos de los modelos de las pastas de referencia, el contenido en portlandita es mayor en REF-B a todas las edades expuestas, en concordancia con lo medido por ATD/TG, aunque los modelos sobreestiman levemente lo medido experimentalmente. En cambio, el contenido en geles C-S-H estimado por los modelos es mayor en REF-A, al igual que ocurre con el agua combinada medido experimentalmente. Por lo general, el volumen de geles C-S-H estimados por los modelos se correlacionan muy bien con las resistencias a compresión medidas en morteros, como se puede observar en la Figura 68, aunque las resistencias a 28 y 90 días de hidratación de REF-B son superiores a las que cabría esperar por sus contenidos estimados de geles C-S-H (e incluso según su contenido en agua combinada si se compara con REF-A). Sin embargo, el volumen total de hidratos y de material de partida sin reaccionar se correlaciona aún mejor con las resistencias mecánicas, como se puede ver en la Figura 69. Aunque se mostrarán y analizarán posteriormente, en ambas figuras también se muestran las mezclas binarias y ternarias cuyos modelos termodinámicos se han desarrollado con ambos OPC.

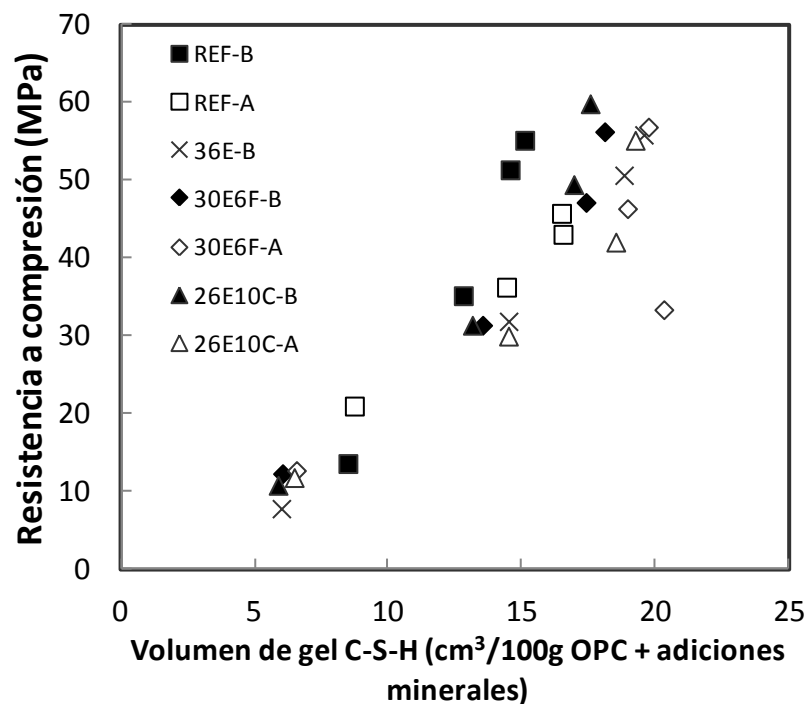


Figura 68. Relación entre el volumen de geles C-S-H estimado por los cálculos de los modelos termodinámicos de las pastas y la resistencia a compresión medida en morteros.

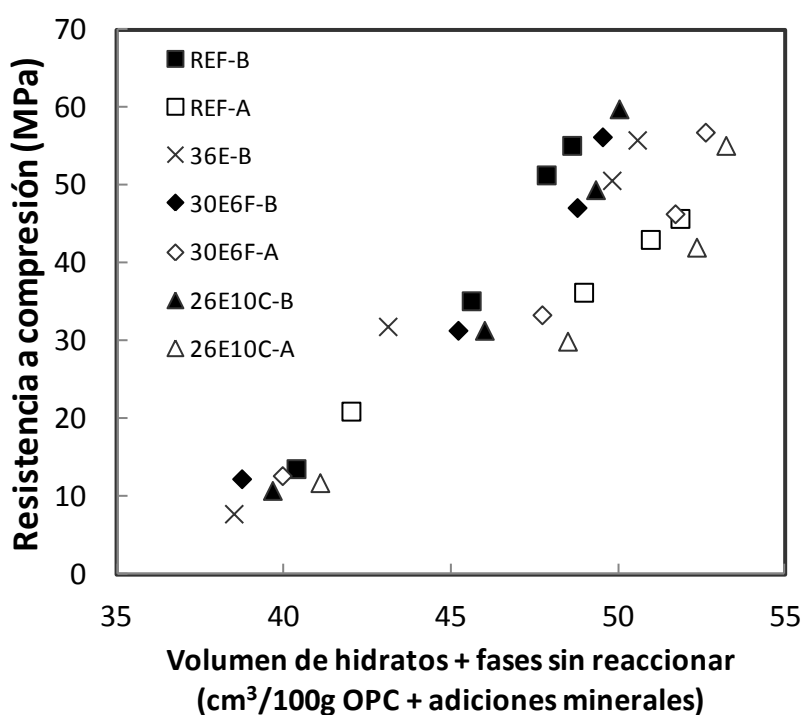


Figura 69. Relación entre el volumen de hidratos más fases sin reaccionar estimado por los cálculos de los modelos termodinámicos de las pastas y la resistencia a compresión medida en morteros.

Modelos termodinámicos de las pastas de mezclas binarias.

También se ha modelizado la hidratación de mezclas para estudiar el efecto de las adiciones minerales en la hidratación con ambos tipos de OPC. A continuación, se muestran los modelos termodinámicos de las mezclas binarias con ESC en las Figuras 70 (36E-B) y 71 (36E-A), de las que se ha sacado la información para completar las Figuras 67-69 y la Tabla 29.

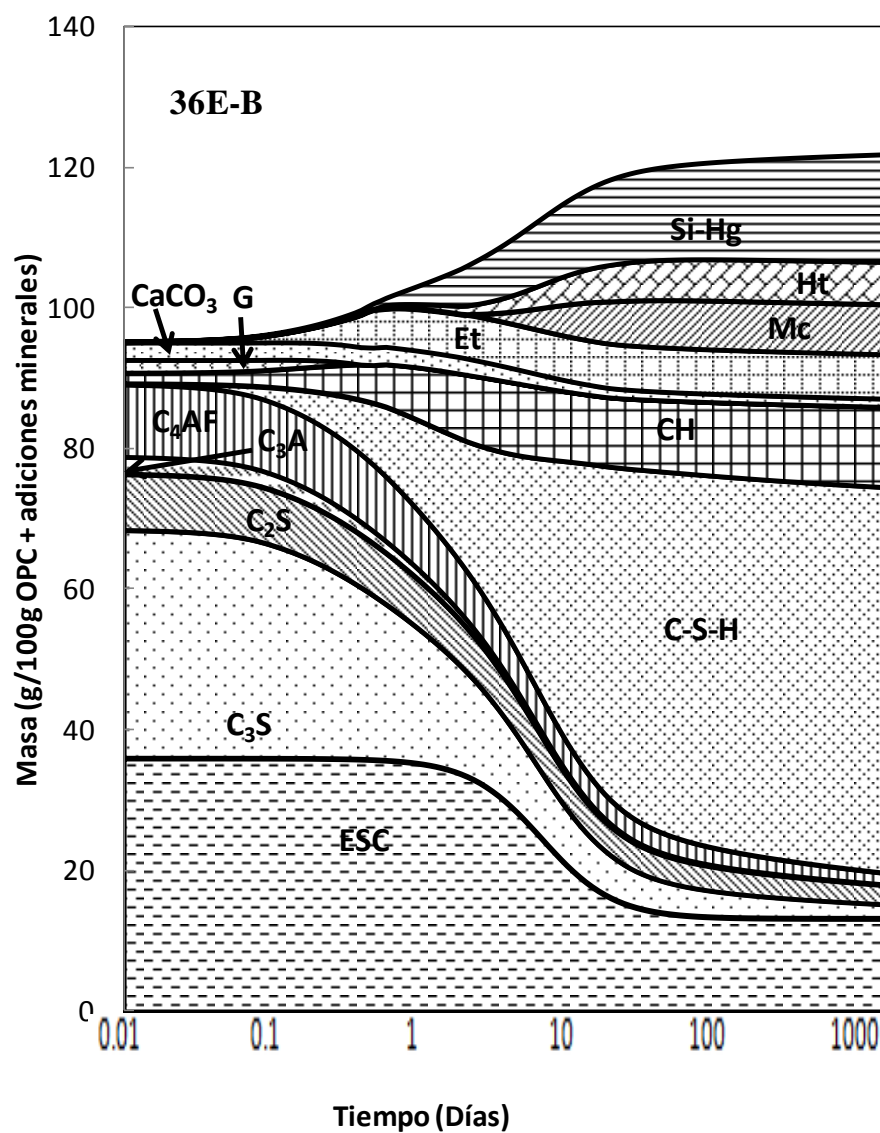


Figura 70. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 36E-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

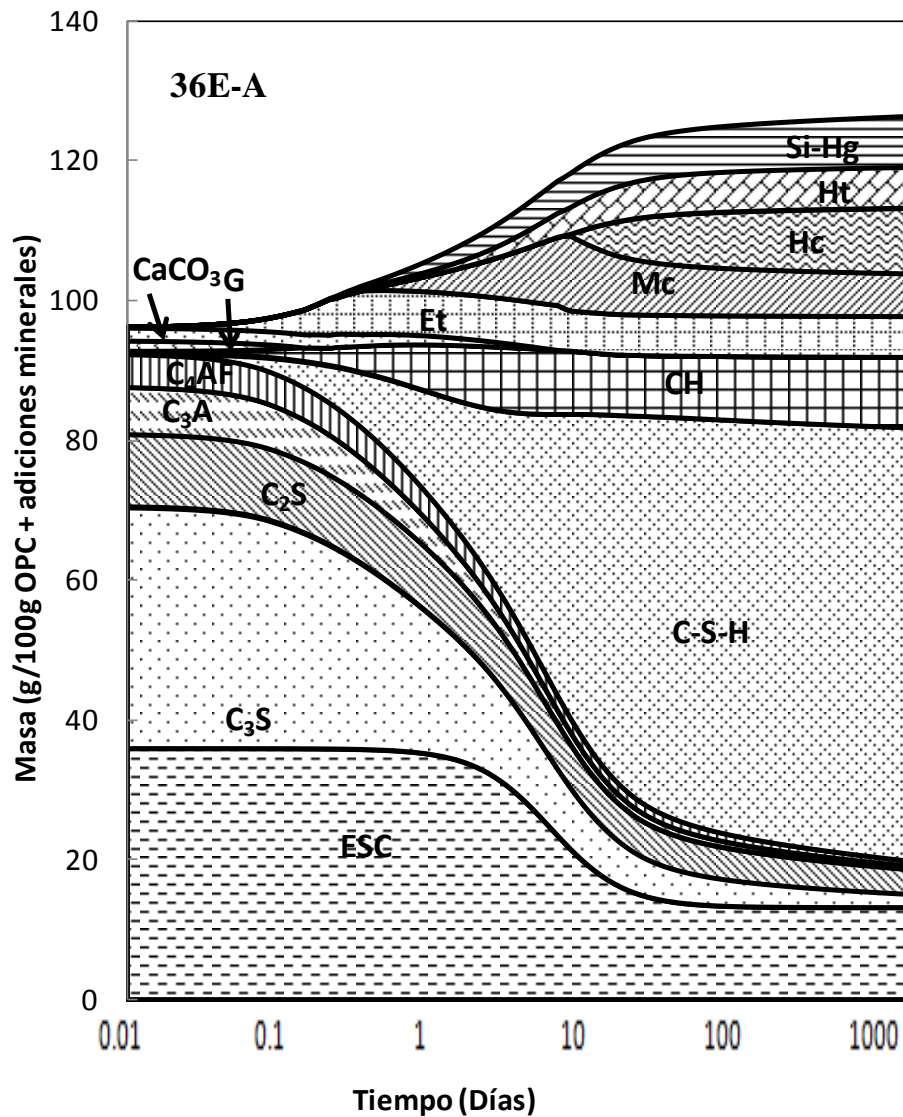


Figura 71. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 36E-A. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Hc: Hemicarbonato, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

La principal diferencia entre el modelo de REF-B (Figura 65) y el de 36E-B (Figura 70) es la formación de monocarboaluminato en la mezcla binaria, debido al aporte de Al liberado por la ESC, mientras que entre los modelos de REF-A (Figura 66) y 36E-A (Figura 71), es la transformación de parte del monocarboaluminato en hemicarbonato a partir de unos 10 días de hidratación en la mezcla binaria. Según los cálculos del modelo, la transformación de monocarboaluminato en hemicarbonato en 36E-A se produce inmediatamente después del agotamiento total de la calcita (CaCO_3). La formación estable de hemicarbonato se relaciona a un no exceso de calcita en el sistema [14]. Este hecho podría causar que en los modelos de REF-B (Figura 65), REF-A

(Figura 66) y 36E-B (Figura 70), que son pastas con mayor contenido en CaCO_3 en el material de partida que 30E6F-A, este CaCO_3 solo reaccione parcialmente sin agotarse, no formándose por tanto hemicarbonato.

En ambos casos, según los cálculos de los modelos, la inclusión de ESC reduce el contenido en portlandita, etringita y Si-hidrogranate, y aumenta el de los geles C-S-H en las mezclas a avanzadas edades de hidratación, como se puede ver en la Figura 67, pero lo reduce en los primeros días de hidratación, lo cual se correlaciona con la evolución de las resistencias mecánicas a compresión, al menos en el caso de 36E-B (Tabla 29).

En la comparación entre los modelos de ambas mezclas binarias, la principal diferencia radica en la formación de hemicarbonato en la mezcla binaria formulada con OPC-A, y cuantitativamente, es la mayor formación de Si-hidrogranate en 36E-B, tal y como se puede ver en la Figura 67. Además, como también ocurre en las referencias, la formación de geles C-S-H es mayor en la mezcla binaria formulada con OPC-A que en su homóloga basada en OPC-B.

Modelos termodinámicos de las pastas de mezclas ternarias.

También se han realizado modelos termodinámicos de la hidratación de mezclas ternarias formuladas con distinto OPC. En primer lugar, se muestran los modelos termodinámicos de la evolución de la hidratación de 30E6F-B (Figura 72) y 30E6F-A (Figura 73).

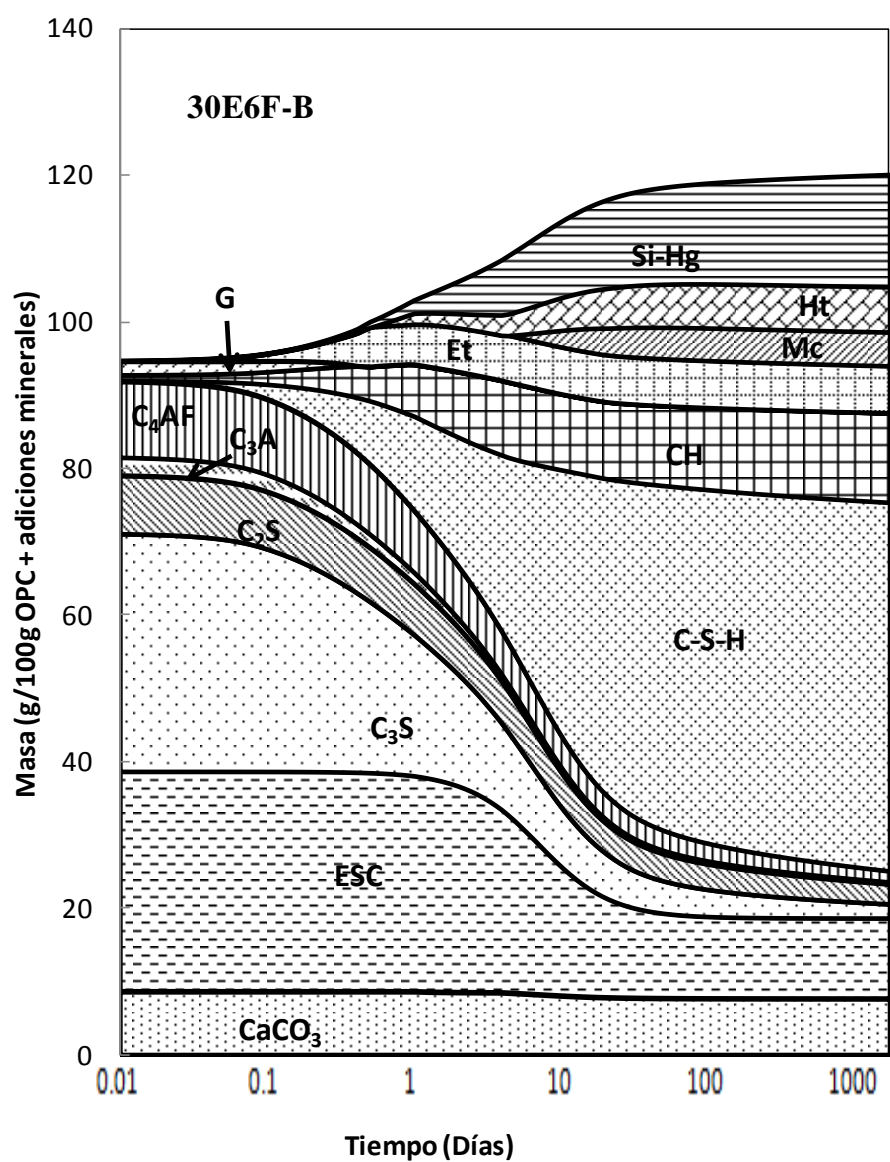


Figura 72. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 30E6F-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

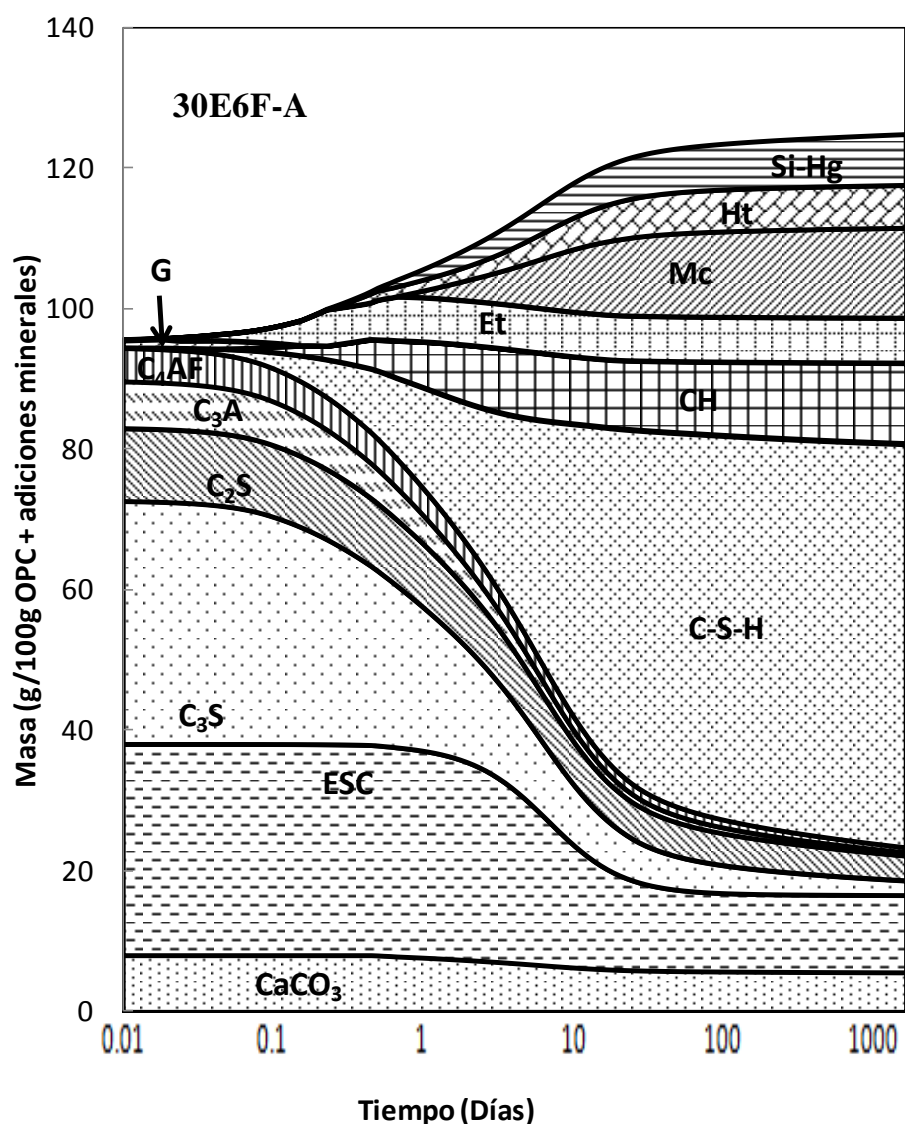


Figura 73. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 30E6F-A. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

Según los cálculos de los modelos, la incorporación de la ESC y del CaCO_3 procedente del FC (que hay que añadir al que los propios OPC-B y OPC-A llevan en composición) causa diferencias importantes, tanto en la comparación de cada mezcla ternaria con su referencia, como entre las propias mezclas ternarias por el distinto OPC con el que están formuladas.

Cualitativamente, la principal diferencia entre los modelos de REF-B y 30E6F-B es la formación de monocarboaluminato en la mezcla ternaria, como también ocurre en el modelo de 36E-B (Figura 70), gracias en este caso al Al adicional liberado por la ESC y

al aporte adicional de CaCO_3 del FC. Esta fase se ha identificado también por técnicas experimentales en esta mezcla ternaria (Figuras 33 y 42), pero a edades más avanzadas de hidratación de las que predice el modelo de la Figura 72. Cuantitativamente, la reactividad hidráulica y puzolánica de la ESC aumenta los contenidos en geles C-S-H y reduce los de portlandita respecto a REF-B, especialmente a edades avanzadas de hidratación (Figura 67), lo cual contribuye a las buenas resistencias mecánicas a compresión de la mezcla ternaria (Tabla 29). Además, el modelo predice que el contenido en hidrotalcita es mucho mayor en la mezcla ternaria que en la referencia, y de hecho, experimentalmente, esta fase ha sido detectada en 30E6F-B (Figuras 33 y 42) y no en REF-B (Figuras 31 y 40).

En el caso de los cálculos de los modelos termodinámicos de REF-A (Figura 66) y 30E6F-A (Figura 73), se predicen las mismas fases principales, pero con diferencias cuantitativas importantes, como se puede ver en la Figura 67. El aporte de Al y CaCO_3 de las adiciones minerales aumenta el contenido de monocarboaluminato en la mezcla ternaria, mientras que, como también ocurre en 30E6F-B, la actividad hidráulica y puzolánica de la ESC aumenta los contenidos en geles C-S-H y reduce los de portlandita en 30E6F-A respecto a REF-A, especialmente a edades avanzadas de hidratación (Figura 67), lo cual contribuye a las mejores resistencias mecánicas a compresión de la mezcla ternaria respecto a REF-A a esas edades (Tabla 29). También el contenido en hidrotalcita aumenta significativamente en 30E6F-A.

En los modelos termodinámicos de ambas mezclas ternarias, el aporte adicional de CaCO_3 del FC provoca que éste no se consuma totalmente, y por tanto, que no se forme hemicarbonato en ningún caso. Entre ambas mezclas ternarias, las principales diferencias, tal y como se puede ver en la Figura 67, son la menor formación de Si-hidrogranate y la mayor de monocarboaluminato en 30E6F-A, en la que el alto contenido en Al disponible es clave, y de hecho, en esta mezcla ternaria, se ha detectado experimentalmente la presencia de monocarboaluminato a una edad de hidratación mucho más temprana (Figura 34) que en otras pastas como 30E6F-B (Figura 33) o REF-A (Figura 32). Por tanto, vuelve a quedar patente la diferente evolución de la hidratación de las mezclas ternarias, y por tanto el diferente efecto de las adiciones minerales, en función del tipo de OPC con el que se formulan. Además, y como también ocurre en las referencias, el contenido en portlandita es mayor en la mezcla basada en OPC-B (como también se ha medido experimentalmente (Tabla 29)) y el contenido en

geles C-S-H es mayor en la basada en OPC-A (como el agua combinada medida experimentalmente (Tabla 29)).

La influencia conjunta de ESC + CV también se ha estudiado a través de los modelos termodinámicos de la hidratación de 26E10C-B (Figura 74) y de 26E10C-A (Figura 75).

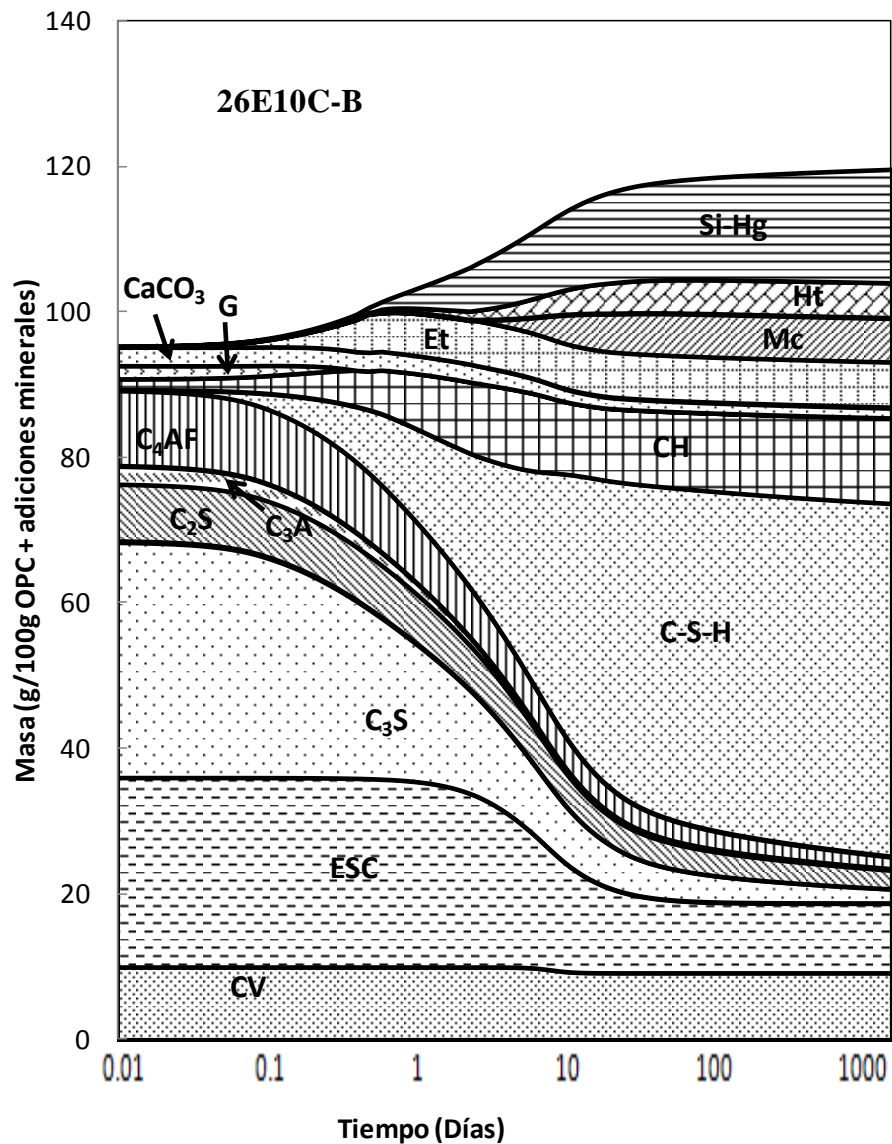


Figura 74. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 26E10C-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

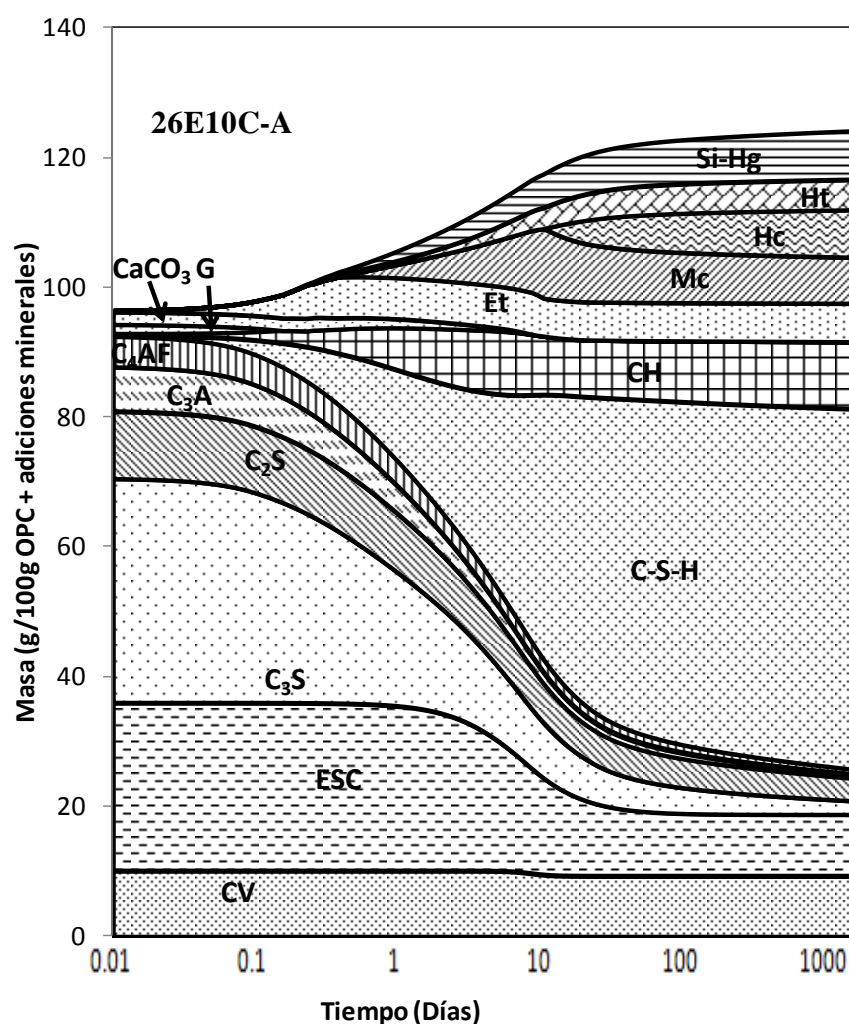


Figura 75. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 26E10C-A. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Hc: Hemicarbonato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

Los modelos termodinámicos de 30E6F-B (Figura 72) y de 26E10C-B (Figura 74) son muy similares debido a que ambos difieren únicamente en un 10% en su composición inicial. Sin embargo, aunque 30E6F-A y 26E10C-A también se diferencian solo en ese mismo 10% en el material de partida, sí que presentan diferencias significativas en los modelos. El modelo de 26E10C-A (Figura 75) predice que parte del monocarboaluminato se transforma en hemicarbonato a partir de los 10 días de hidratación, como también lo predice el modelo de 36E-A (Figura 71), aunque experimentalmente no se ha identificado por DRX en esta mezcla ternaria (Figura 36). Además de la formación de hemicarbonato en 26E10C-A, las principales diferencias entre los modelos termodinámicos de las dos mezclas ternarias con ESC y CV es la menor formación de Si-hidrogranate y la mayor formación de geles C-S-H en 26E10C-

A (Tabla 29), por lo que vuelve a evidenciarse la influencia de la composición del OPC usado en las mezclas ternarias en la evolución de la hidratación de estas mezclas.

En la comparación entre los modelos de las mezclas binarias (Figuras 70 y 71) y ternarias (Figuras 72-75), cabe destacar que los modelos de las mezclas basadas en OPC-B son bastante similares, por lo que se puede concluir que la inclusión de una pequeña cantidad de FC o CV a una mezcla con OPC-B y ESC no tiene una influencia relevante en la evolución de las fases sólidas. De hecho, las diferencias más significativas son la menor formación de geles C-S-H (Tabla 29) y de monocarboaluminato en las mezclas ternarias debido a la menor reactividad de las CV y del FC respecto a la ESC, lo cual se contradice con las resistencias mecánicas a compresión medidas (Tabla 29), aunque como se ha visto en la Figura 69, el volumen total de productos de hidratación y de fases sin reaccionar se relaciona mejor con las resistencias mecánicas. La menor formación de geles C-S-H en las mezclas ternarias según los cálculos de los modelos puede deberse a que éstos no tienen en cuenta el efecto *filler* de aceleración inicial de la hidratación del clínker del OPC que causan las adiciones minerales [20, 38, 83, 84] ni el efecto sinérgico entre las adiciones minerales y el OPC. En el caso de las mezclas basadas en OPC-A sí que hay diferencias más significativas, la transformación de parte del monocarboaluminato en hemicarbonato se observa en 36E-A, mientras que en 26E10C-A también lo predice su modelo, pero en menor cantidad, y por el contrario, en 30E6F-A no se detecta ya que el CaCO_3 no se agota completamente.

Además, también se ha modelizado la evolución de las fases sólidas de las mezclas ternarias 10E26C-B (Figura 76) y 26C10F-B (Figura 77).

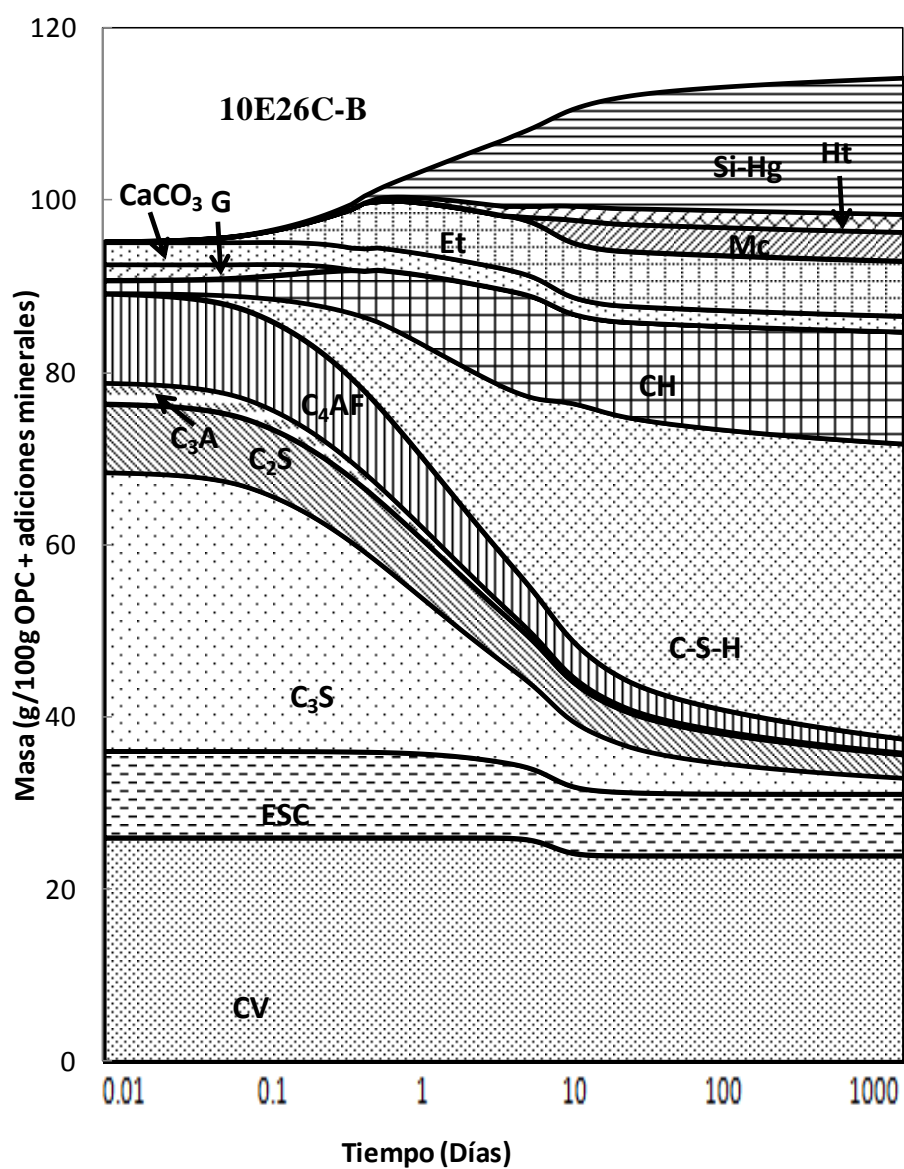


Figura 76. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 10E26C-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

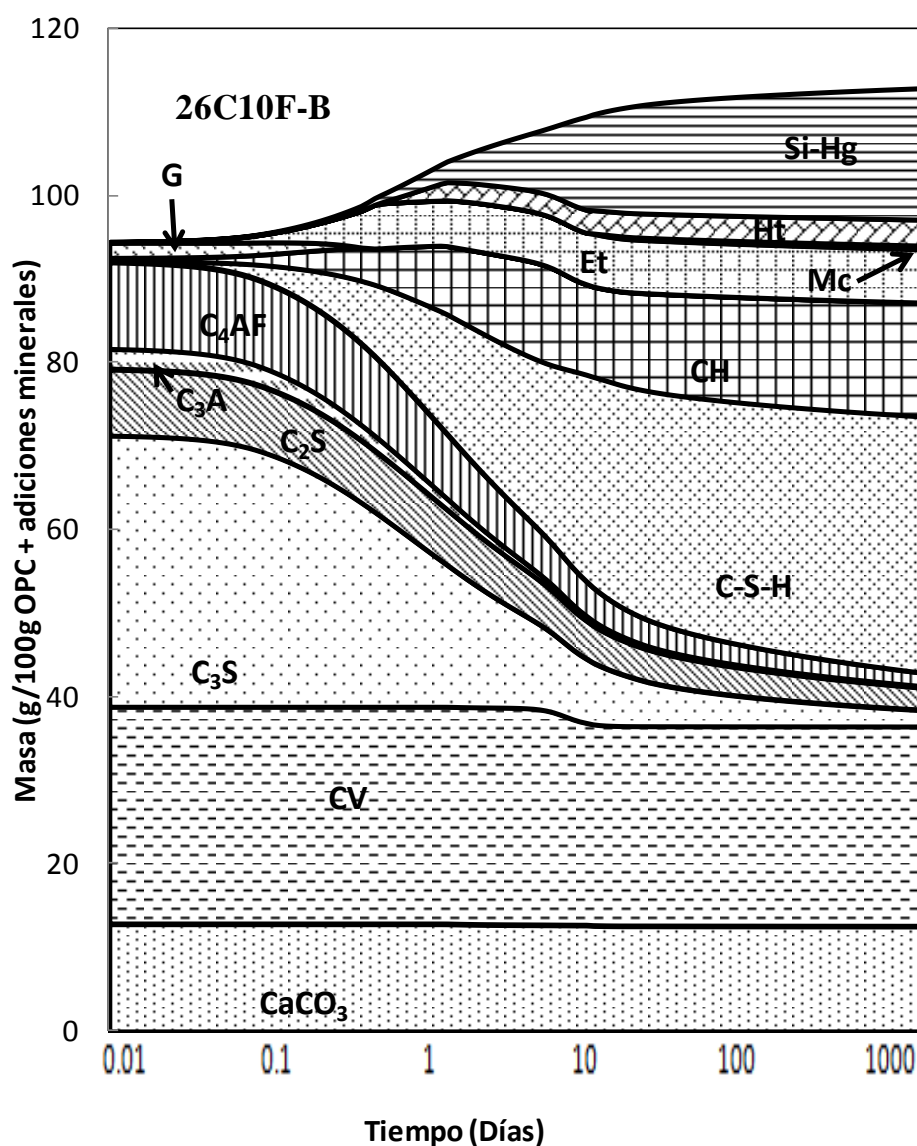


Figura 77. Modelo termodinámico de la evolución de la hidratación de 26C10F-B. CH: Portlandita, G: Yeso, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate.

Como también se ha visto experimentalmente, la evolución de la hidratación según los cálculos de los modelos termodinámicos de 10E26C-B (Figura 76) y de 26E10C-B (Figura 74) son muy similares al tratarse de pastas formadas por el mismo OPC (y en la misma cantidad en la mezcla) y por las mismas adiciones minerales. Las fases que se detectan en ambos modelos son las mismas, aunque la menor reactividad de las CV respecto a la ESC provoca que la formación de productos de hidratación, en particular la de los geles C-S-H, sea superior a medio y largo plazo en la pasta 26E10C-B.

En el caso de la pasta 26C10F-B (Figura 77), también se forman las mismas fases hidratadas que en 10E26C-B según los cálculos de los modelos, aunque la menor y/o más tardía reactividad de las CV y del FC respecto a la ESC provoca que se forme una menor cantidad de productos de hidratación. También cabe destacar que la menor disponibilidad de Al por parte de estas adiciones minerales causa que se forme muy poca cantidad de monocarboaluminato (un máximo de 0,5 gramos por 100 gramos de mezcla seca a edades muy avanzadas de hidratación, frente a los 3-6 gramos que se forman en el resto de mezclas ternarias modelizadas con OPC-B y con un 36% de sustitución). Esta menor formación de monocarboaluminato en 26C10F-B en comparación con esas otras mezclas ternarias ya se identificó experimentalmente a través de DRX (Figura 38).

Por lo tanto, en términos generales la modelización de la evolución de la hidratación de las pastas confirman las diferencias significativas (existentes en función del tipo de OPC y del tipo, cantidad y número de adiciones minerales empleadas) detectadas experimentalmente a través de las distintas técnicas de caracterización, aunque existen algunas diferencias entre lo medido experimentalmente y lo calculado en los modelos, como la formación de hemicarbonato calculada en los modelos de algunas de las mezclas con adiciones minerales y OPC-A (pero no identificada experimentalmente), la temprana formación de monocarboaluminato en REF-A y en las mezclas basadas en OPC-B con adiciones minerales calculada por los modelos respecto a lo observado experimentalmente, o la ausencia de monosulfato en el cálculo del modelo de REF-B (observado experimentalmente en esa pasta (Figura 31)). Estas discrepancias pueden relacionarse con fenómenos no tenidos en cuenta en los cálculos de los modelos como la carbonatación durante la hidratación y el secado de las muestras o la absorción de Al en los geles C-S-H.

4.4.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland a través de la modelización termodinámica: efecto del contenido en escorias de alto horno.

Para analizar con más detalle el efecto de la adición de ESC en las mezclas ternarias con los dos tipos de OPC, se han realizado modelizaciones termodinámicas de mezclas

ternarias a diferentes edades de hidratación en función de la sustitución de OPC por ESC.

Efecto del contenido en ESC en mezclas ternarias con FC.

En primer lugar, se muestran los modelos a edades tempranas de hidratación (2 días) en mezclas con un 6% fijado de FC, ESC y OPC-B (Figura 78) u OPC-A (Figura 79) en función del grado de sustitución de OPC por ESC en hasta un 80%. Las reactividades usadas para los distintos componentes de las mezclas han sido: 8% para la ESC de acuerdo con los ensayos de puzolanicidad (Tabla 11), y 47% para el OPC-B y 48% para el OPC-A de acuerdo con [7].

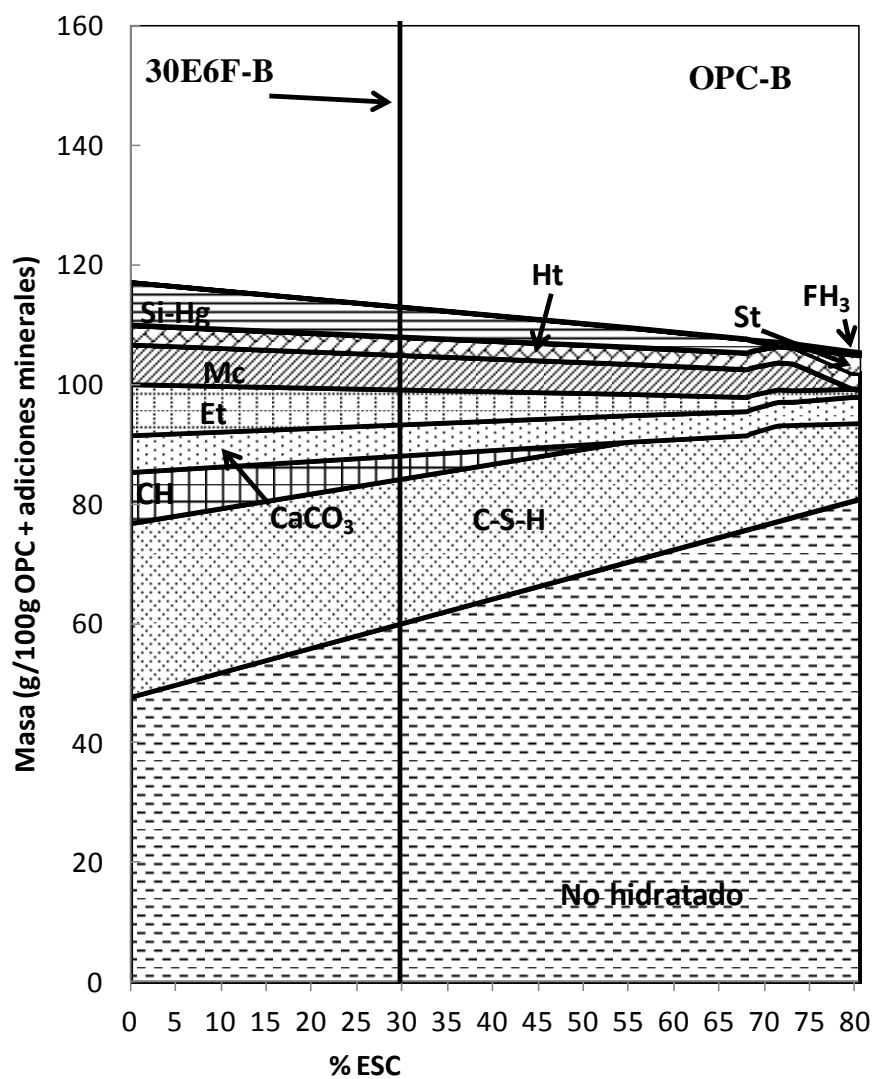


Figura 78. Modelo termodinámico de la hidratación a 2 días de una pasta con OPC-B, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita.

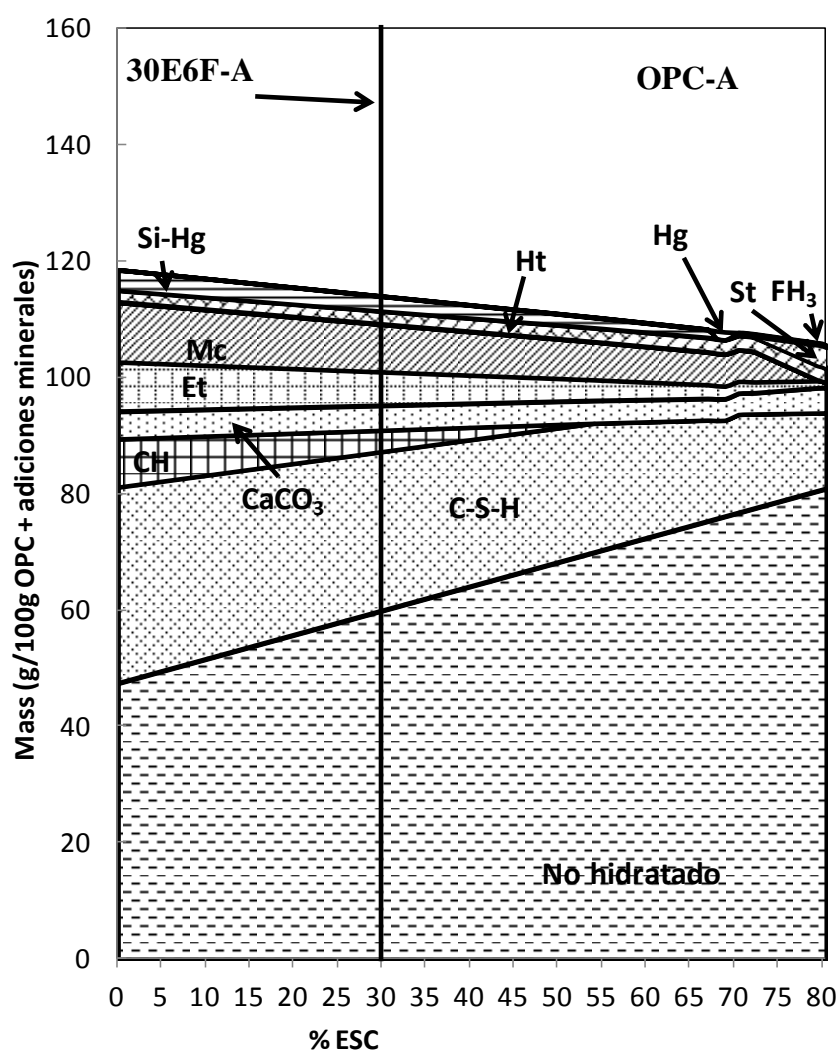


Figura 79. Modelo termodinámico de la hidratación a 2 días de una pasta con OPC-A, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita, Hg: Hidrogranate.

En ambos casos, el incremento en la sustitución del OPC por ESC conduce a un descenso significativo en la cantidad de productos de hidratación, debido al descenso en el contenido en portlandita, monocarboaluminato, etringita, Si-hidrogranate, y sobre todo, en geles C-S-H, debido a la menor reactividad de la ESC respecto a los OPC considerada en estos modelos. El descenso inicial en el contenido en gel C-S-H que provoca la inclusión de ESC concuerda con los resultados a edades tempranas de las mezclas binarias y ternarias expuestos en la Tabla 29. Evidentemente, el contenido en CaCO_3 también desciende cuanto menor es la cantidad de OPC en la mezcla. Además, con contenidos muy altos de ESC (a partir del 60-70%) aparecerían otras fases

minoritarias como la strätlingita o el hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ o FH_3 en la nomenclatura de la química del cemento), y en el caso de la mezcla basada en OPC-A el hidrogranate con Si y Fe en su composición ($\text{C}_3\text{FS}_{1,34}\text{H}_{3,32}$). En el caso de la hidrotalcita, su contenido se reduce a mayores contenidos en ESC con el OPC-B mientras que aumenta en la pasta con el OPC-A, aunque en ambos casos, las diferencias son muy poco significativas. Por otro lado, no se detecta en ningún caso monosulfato, ni tampoco hemicarbonato, al no consumirse totalmente el CaCO_3 debido al alto contenido en ambas pastas.

En las Figuras 80 y 81 se muestran los mismos modelos, pero considerando una edad mayor de hidratación (90 días), y por tanto, asumiendo unas reactividades mayores de los componentes: 66% para la ESC de acuerdo con los ensayos de puzolanicidad (Tabla 11), y 82% para el OPC-B y para el OPC-A de acuerdo con [7].

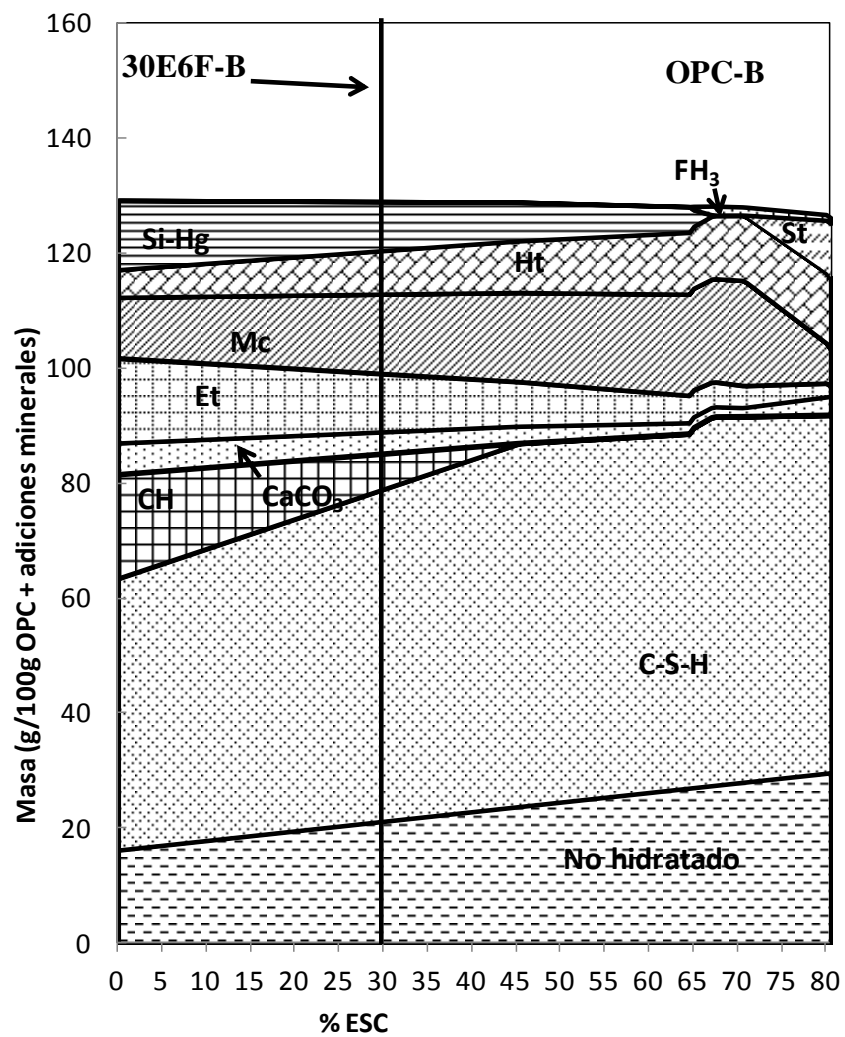


Figura 80. Modelo termodinámico de la hidratación a 90 días de una pasta con OPC-B, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita.

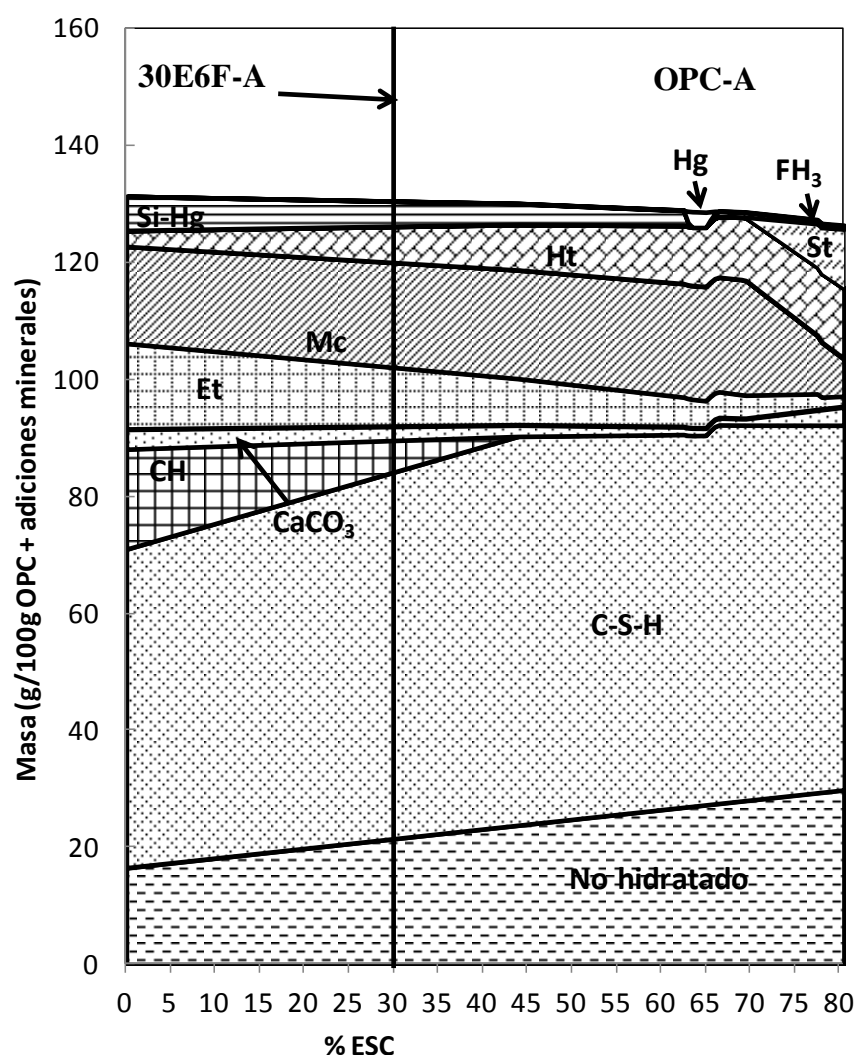


Figura 81. Modelo termodinámico de la hidratación a 90 días de una pasta con OPC-A, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita, Hg: Hidrogranate.

En ambos casos, el incremento en la sustitución de OPC por ESC reduce el contenido en portlandita, etringita, Si-hidrogranate y del total de productos de hidratación. Sin embargo, el contenido de geles C-S-H aumenta (al contrario de lo que ocurría a 2 días de hidratación) hasta un contenido de ESC del 50% en la mezcla. A mayores contenidos en ESC, la cantidad de geles C-S-H se mantiene constante e incluso se reduce ligeramente. Por su parte, la hidrotalcita crece conforme se aumenta la sustitución de OPC por ESC, y también lo hace el contenido de monocarboaluminato, pero solo hasta un 70% de ESC en la mezcla, en porcentajes superiores desciende bruscamente. La strätlingita y el hidróxido de hierro (y el hidrogranate en el caso del OPC-A) pueden

formarse a porcentajes muy altos de sustitución de OPC por ESC, como también se ha visto en los modelos a 2 días de hidratación (Figuras 78 y 79), pero en ninguno de los modelos, independientemente del contenido en ESC, se forma monosulfato o hemicarbonato, pues en ninguno de los modelos, el CaCO_3 llegaría a consumirse por completo.

Por último, se ha modelizado la hidratación de este tipo de mezclas a edades muy avanzadas de hidratación, considerando unas reactividades de: 75% para el ESC y 100% para ambos OPC (aunque descontando sus contenidos en CaCO_3) de acuerdo con [26]. En la Figura 82 se muestra la mezcla basada en OPC-B, y en la Figura 83, la basada en OPC-A.

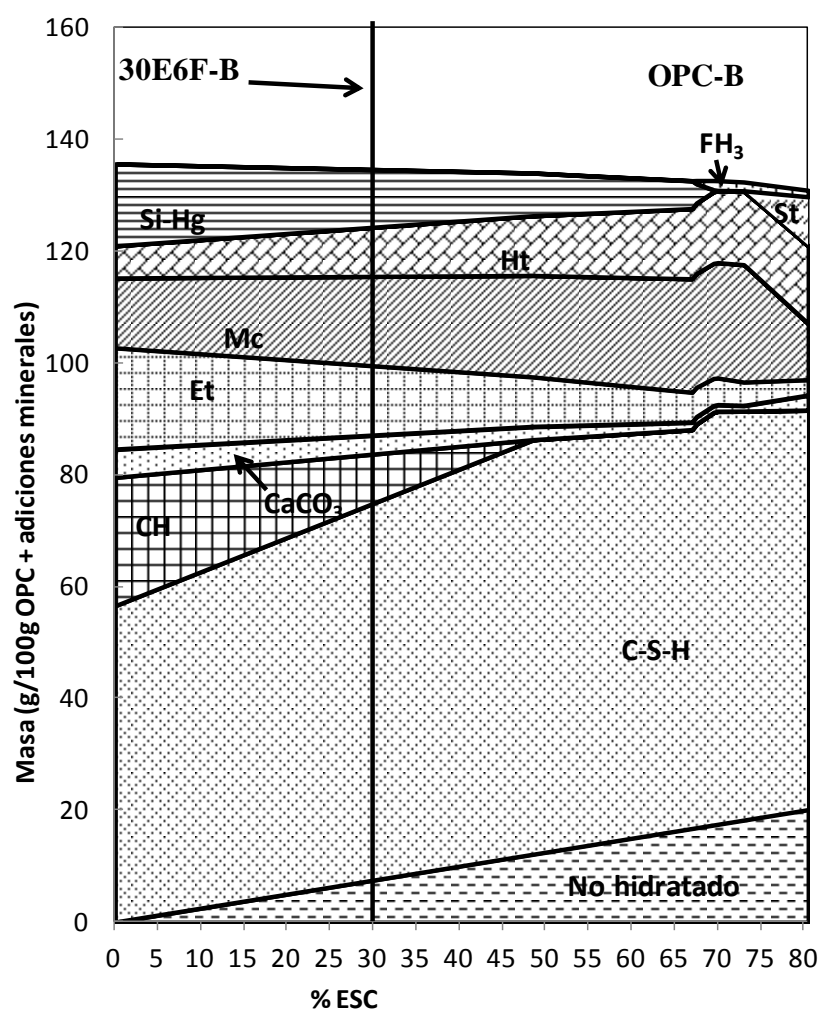


Figura 82. Modelo termodinámico de la hidratación a largo plazo de una pasta con OPC-B, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita.

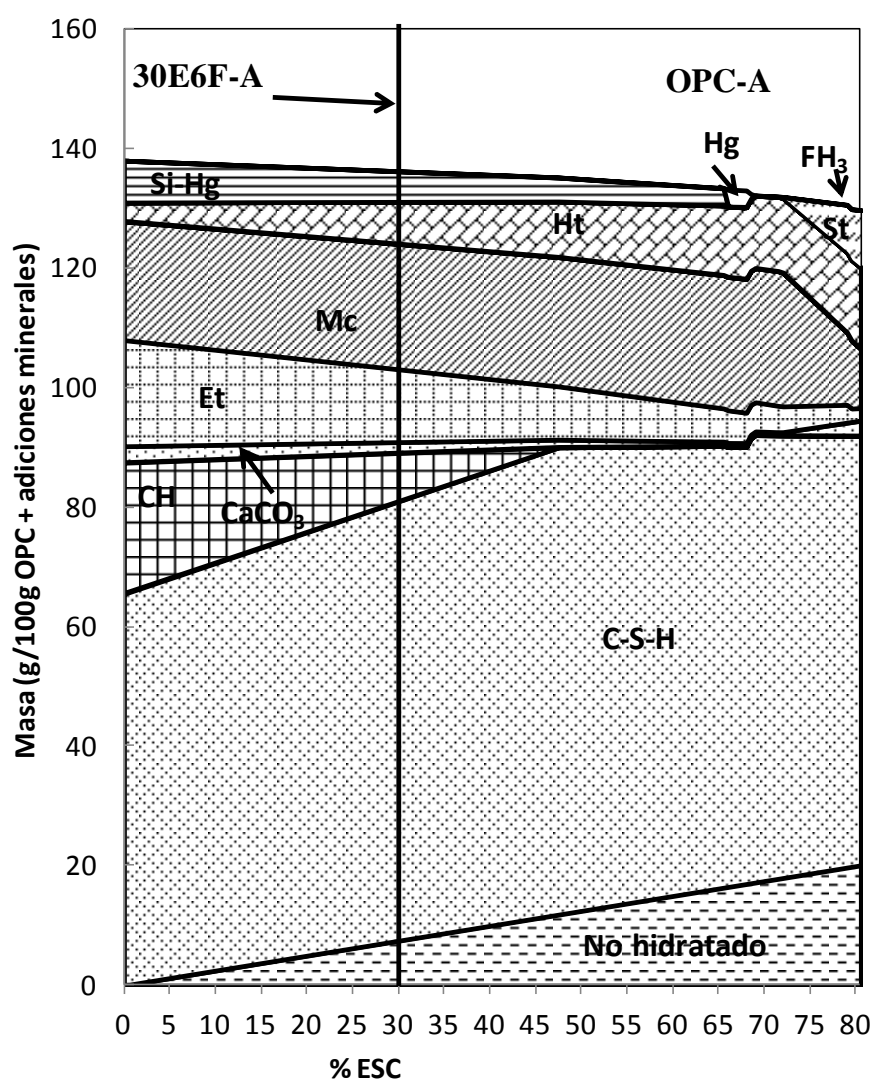


Figura 83. Modelo termodinámico de la hidratación a largo plazo de una pasta con OPC-A, ESC y 6% de FC, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, St: Strätlingita, Hg: Hidrogranate.

No existen diferencias significativas entre estos modelos y los modelos a 90 días de hidratación de las Figuras 80 y 81. Los contenidos en productos de hidratación son por lo general superiores en este caso debido a las mayores reactividades consideradas de los materiales, pero la evolución es muy similar: el contenido en geles C-S-H aumenta con la ESC hasta un 50%, el de monocarboaluminato hasta un 70%, y el contenido en portlandita, etringita, Si-hidrogranate, y del total de productos de hidratación en general decrece con el aumento de contenido de ESC en la mezcla. En ningún caso se forma monosulfato ni hemicarbonato, y la strätlingita y el hidróxido de hierro (y el

hidrogranate en el caso del OPC-A) se forman, pero solo con contenidos muy altos de ESC (a partir del 65-70%).

Por tanto, según los cálculos de los modelos de las Figuras 78-83, la inclusión de altos contenidos de ESC en este tipo de mezclas formadas por OPC-B u OPC-A, ESC, y un 6% de FC, afecta al contenido total de productos de hidratación, independientemente del tiempo de hidratación considerado. En el caso de los geles C-S-H, principales responsables de las resistencias mecánicas de estos materiales base cemento, contenidos de hasta un 50% de ESC pueden tener efectos positivos a edades avanzadas de hidratación, pero según los cálculos de los modelos penalizan su formación a edades iniciales, debido fundamentalmente a que los modelos no tienen en cuenta el efecto fíller inicial de las adiciones minerales, el cual provoca, como se ha visto experimentalmente, que las resistencias mecánicas iniciales de 30E6F-B puedan ser muy similares a las de REF-B (Figura 57). Por lo tanto, una subida de ESC (con respecto a 30E6F-B/A) en este tipo de mezclas ternarias en hasta un 50% podría ser positiva en cuanto a las prestaciones de la misma.

Efecto del contenido en ESC en mezclas ternarias con CV.

A continuación, se muestran los modelos termodinámicos a edades tempranas de hidratación (2 días) en mezclas con un 10% fijado de CV, ESC y OPC-B (Figura 84) u OPC-A (Figura 85) en función del grado de sustitución de OPC por ESC. Las reactividades usadas han sido: 8% para la ESC y 2% para las CV de acuerdo con los ensayos de puzolanidad (Tabla 11), y 47% para el OPC-B y 48% para el OPC-A de acuerdo con [7].

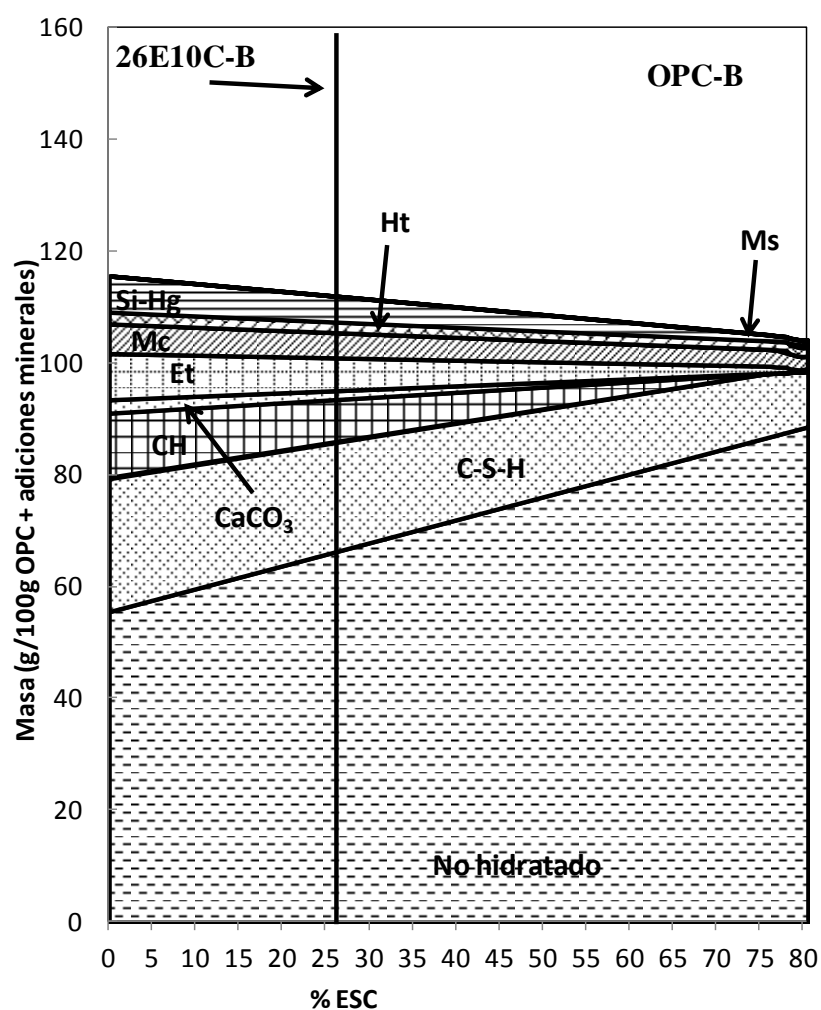


Figura 84. Modelo termodinámico de la hidratación a 2 días de una pasta con OPC-B, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Ms: Monosulfato.

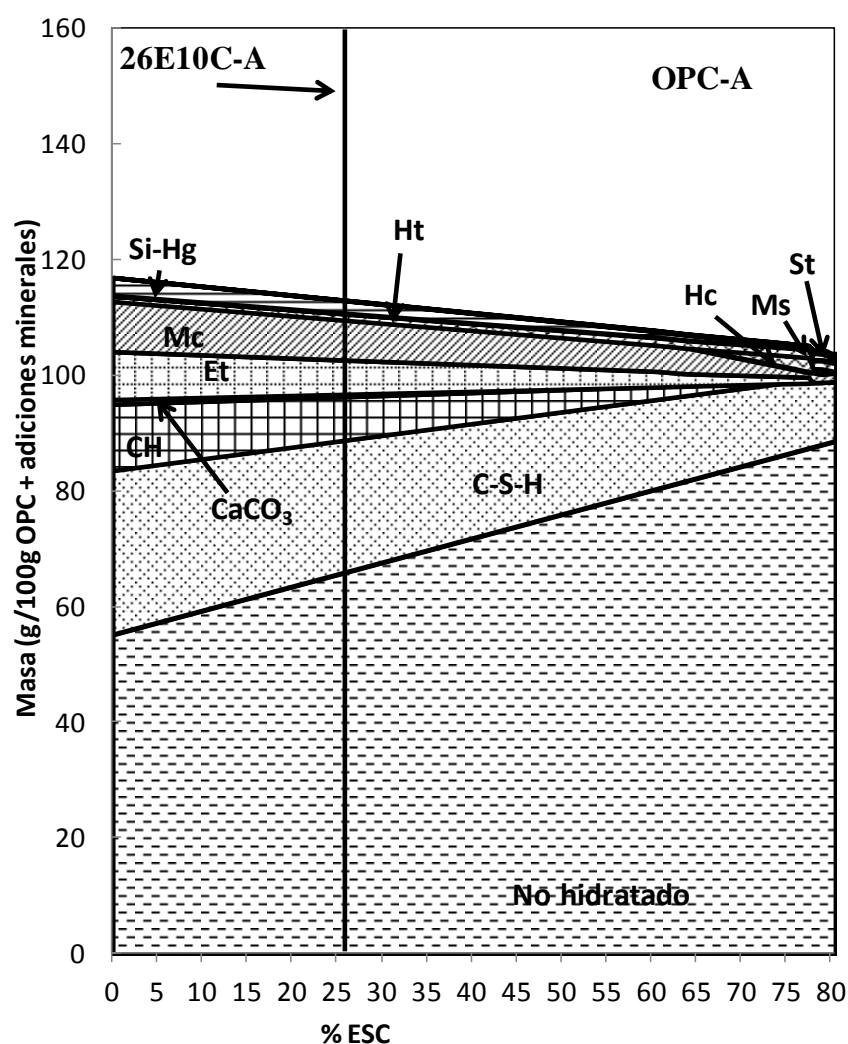


Figura 85. Modelo termodinámico de la hidratación a 2 días de una pasta con OPC-A, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Hc: Hemicarbonato, Ms: Monosulfato, St: Strätlingita.

Al igual que en los modelos termodinámicos a 2 días de hidratación en las mezclas ternarias con un 6% de FC (Figuras 78 y 79), en ambos casos la inclusión de mayores contenidos de ESC reduce el contenido en productos de hidratación debido al descenso en los contenidos de portlandita, monocarboaluminato, etringita, Si-hidrogranate, y especialmente, de los geles C-S-H. Además, con altos contenidos de ESC aparece monosulfato (a partir de contenidos de ESC del 78%) en ambos casos, y hemicarbonato (a partir del 65%, que es cuando se agotaría completamente el CaCO_3 presente en la mezcla) y strätlingita (a partir del 79%), en el caso de la mezcla basada en OPC-A. Además, la hidrotalcita se reduce a mayores niveles de ESC con el OPC-B pero

aumenta con el OPC-A, aunque en ambos casos, las diferencias son muy poco significativas

En las Figuras 86 y 87 se muestran los mismos modelos, pero considerando una edad de hidratación mayor (90 días), y por tanto, asumiendo unas reactividades mayores de los componentes: 66% para la ESC y 29% para las CV de acuerdo con los ensayos de puzolanicidad (Tabla 11), y 82% para el OPC-B y para el OPC-A de acuerdo con [7].

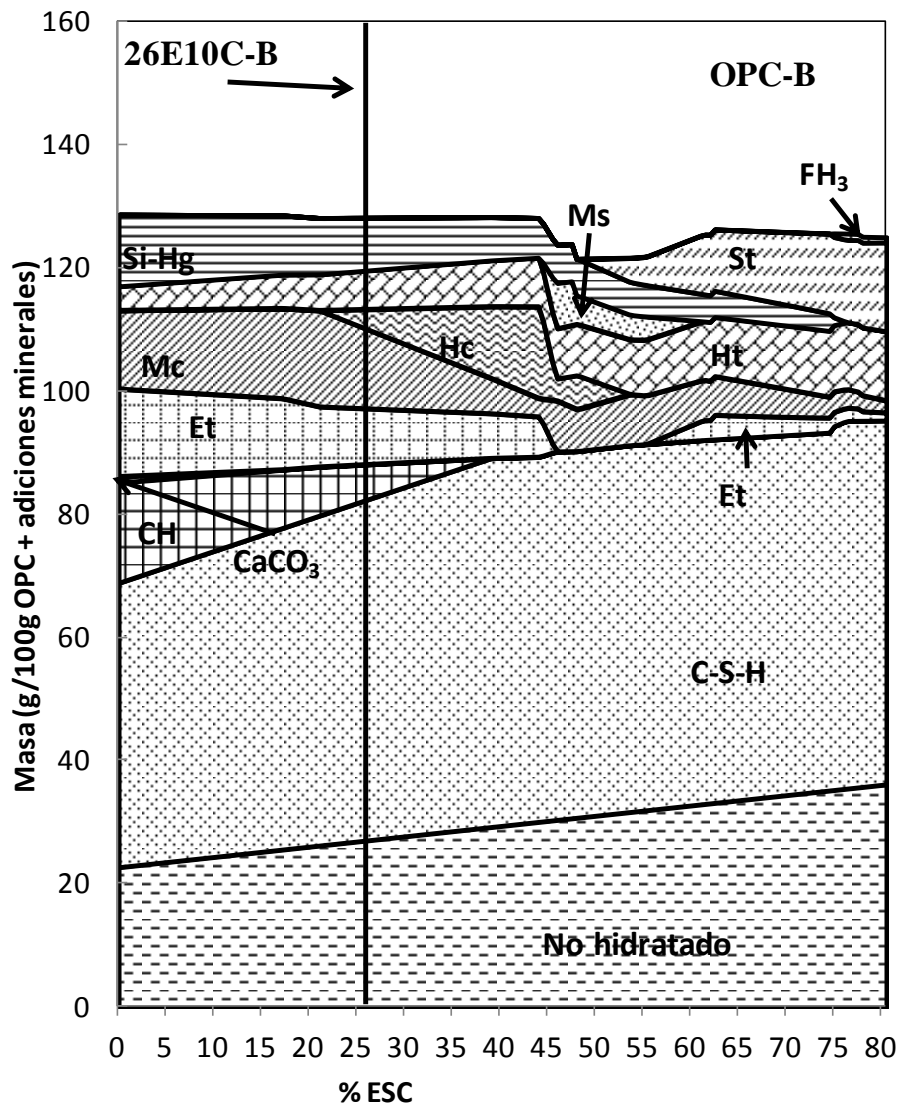


Figura 86. Modelo termodinámico de la hidratación a 90 días de una pasta con OPC-B, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Hc: Hemicarbonato, Ms: Monosulfato, St: Strätlingita.

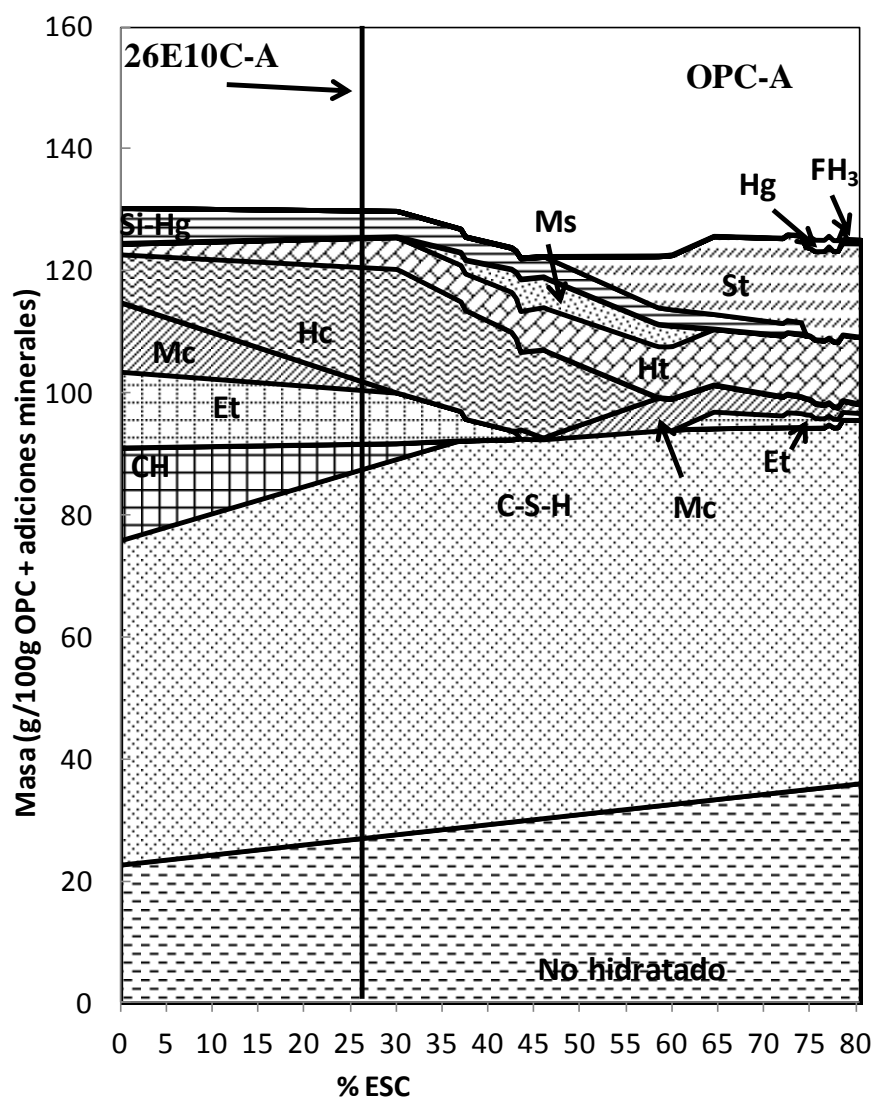


Figura 87. Modelo termodinámico de la hidratación a 90 días de una pasta con OPC-A, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Hc: Hemicarbonato, Ms: Monosulfato, St: Strätlingita, Hg: Hidrogranate.

En este caso, se observan importantes diferencias entre ambos modelos según el OPC empleado. En primer lugar, como similitudes entre ambos cabe destacar que los cálculos de los modelos predicen el incremento de la formación de geles C-S-H con el aumento en el contenido de ESC (hasta un 40%), y el descenso, e incluso la desaparición completa de la portlandita con el aumento de ESC. El contenido total en productos de hidratación y en Si-hidrogranate decrece también, mientras que el de hidrotalcita se ve favorecido por la mayor presencia de ESC. Por su parte, el contenido en etringita desciende en ambos casos con el incremento de ESC hasta que con un 45% de ESC

desaparece, aunque vuelve a formarse a partir de un 55-60% de ESC, y a partir de ahí aumenta con el incremento en esta adición mineral. La strätlingita y el hidróxido de hierro se forman también en ambos casos, a partir de un 45% y un 70% de ESC, respectivamente.

En cuanto a las diferencias entre ambos modelos, cabe destacar que con el OPC-B el hemicarbonato se forma a partir de contenidos en ESC del 20%, cuando ya no queda CaCO_3 , aumentando el contenido hasta una presencia de ESC del 40%, y reduciéndose a partir de ese contenido, e incluso desapareciendo con un 50% de ESC. Sin embargo, con el OPC-A, el hemicarbonato se forma sin necesidad de añadir ESC, pues el modelo no predice que quede CaCO_3 a esa edad de hidratación independientemente del contenido en ESC, además, el contenido aumenta hasta un 20-25% de ESC en la mezcla, y a partir de ese contenido en ESC se reduce su contenido, hasta llegar a desaparecer en niveles de ESC superiores al 60%. Por su parte, el monocarboaluminato aumenta en la mezcla con OPC-B con el aumento en el contenido de ESC hasta un 20%, pero con el OPC-A se reduce, e incluso desaparece con un 30% de ESC, aunque se forma también con contenidos de ESC superiores al 40%. El monosulfato se forma con ambos OPC, pero solo en un intervalo específico de contenido en ESC (en un 45-60% en el caso del OPC-B, y en un 30-65% en del OPC-A). Además, en el caso de la mezcla basada en OPC-A, se forma hidrogranate con altos porcentajes de ESC, al contrario de lo que ocurría a 2 días de hidratación (Figura 85).

Todas estas similitudes y diferencias entre ambos modelos se mantienen a edades más avanzadas de hidratación, como se puede apreciar en las Figuras 88 y 89, en las que se considera un estado muy avanzado de hidratación. Sin embargo, las mayores reactividades de los materiales consideradas (75% para el ESC, 50% para las CV y 100% para ambos OPC (descontando los contenidos en CaCO_3) de acuerdo con [26]) respecto a las consideradas a 90 días de hidratación, provocan que los efectos de la ESC comentados en los modelos de las Figuras 86 y 87 tengan lugar con menores contenidos de ESC.

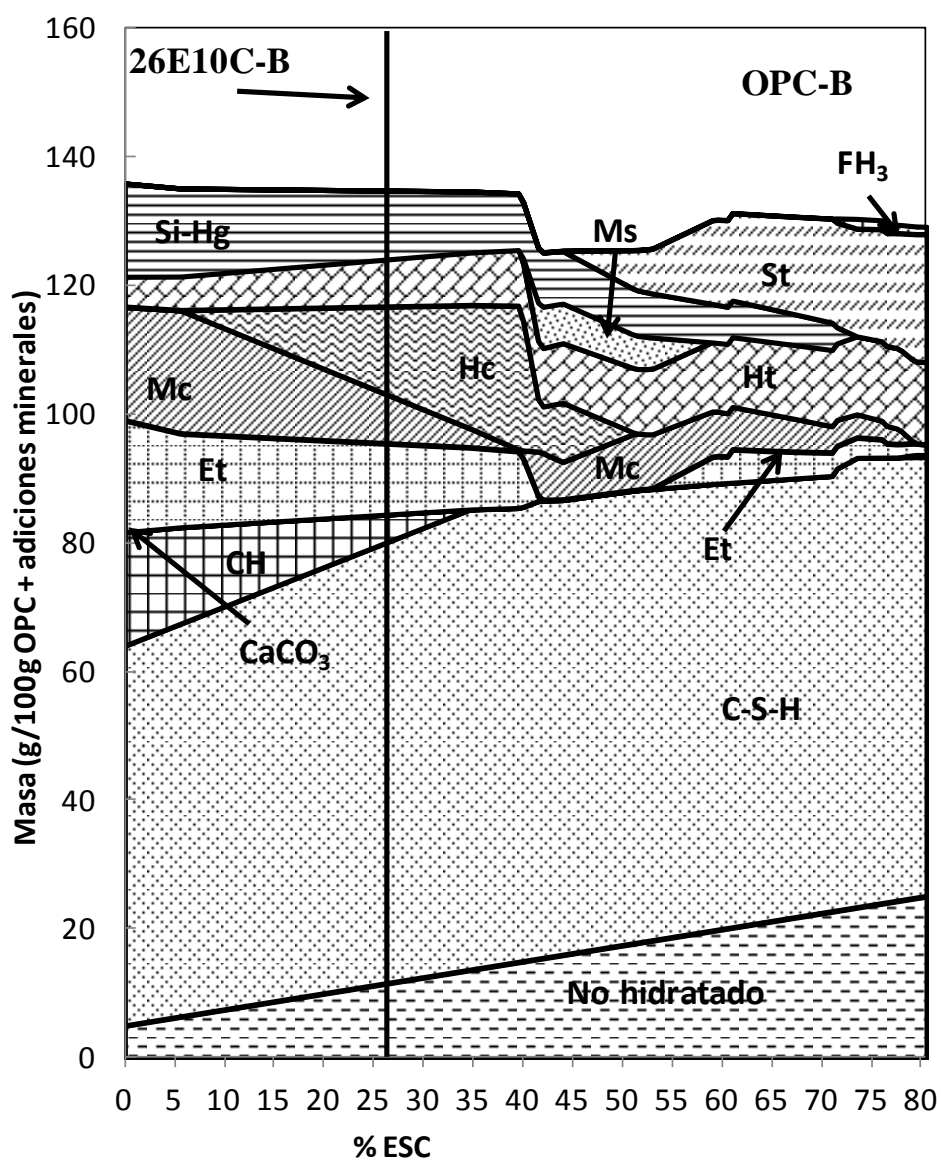


Figura 88. Modelo termodinámico de la hidratación a largo plazo de una pasta con OPC-B, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-B por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Hc: Hemicarbonato, Ms: Monosulfato, St: Strätlingita.

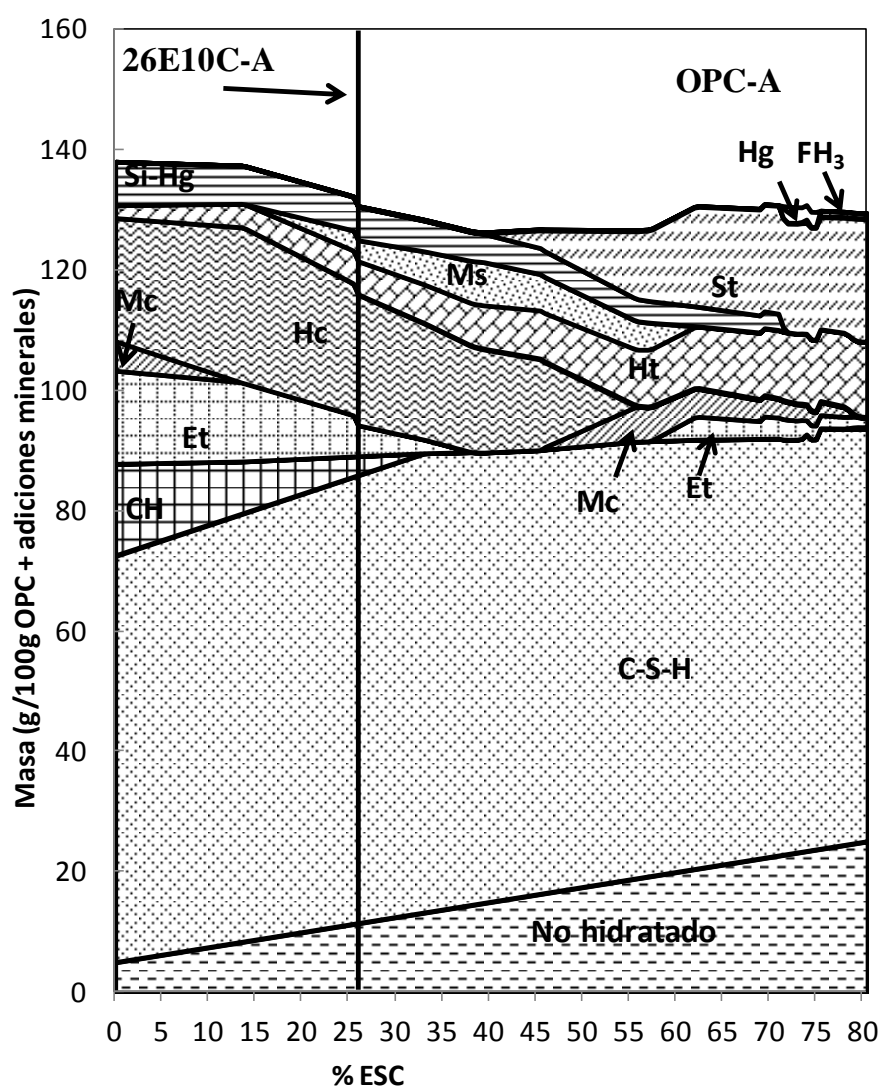


Figura 89. Modelo termodinámico de la hidratación a largo plazo de una pasta con OPC-A, ESC y 10% de CV, según el % de sustitución del OPC-A por ESC. CH: Portlandita, Et: Etringita, Mc: Monocarboaluminato, Ht: Hidrotalcita Si-Hg: Si-hidrogranate, Hc: Hemicarbonato, Ms: Monosulfato, St: Strätlingita, Hg: Hidrogranate.

Por lo tanto, de nuevo se observa la fuerte influencia que tiene la composición del OPC empleado en la hidratación de las mezclas ternarias, especialmente en aquellas con ESC y CV en su composición. Según los cálculos de los modelos de las Figuras 84-89, la inclusión de altos contenidos de ESC en este tipo de mezclas formadas por OPC-B u OPC-A, ESC, y un 10% de CV, afecta al contenido total de productos de hidratación, independientemente del tiempo de hidratación considerado. En el caso de los geles C-S-H, principales responsables de las resistencias mecánicas de estos materiales base cemento, contenidos de hasta un 40% de ESC pueden tener efectos positivos a edades avanzadas de hidratación, pero penalizan su formación a edades iniciales, aunque como

se ha comentado anteriormente en el caso con un 6% de FC fijado, esto se debe fundamentalmente a que los modelos no tienen en cuenta el efecto fíller inicial de las adiciones minerales. Por ello, un incremento en el contenido de ESC (con respecto a 26E10C-B/A) a un 40% en este tipo de mezclas ternarias podría ser positivo, aunque siempre dependiendo de las necesidades del material en función de la aplicación para la que se diseñe.

4.5. Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: durabilidad en hormigones.

En esta última sección se han realizado unos estudios de parámetros básicos respecto a la respuesta de la influencia de las adiciones minerales en la durabilidad de los materiales base cemento. El estudio se ha centrado en REF-B y en la mezcla ternaria 30E6F-B, elegida por sus buenas prestaciones físico-mecánicas (en comparación con su referencia) tanto en mortero como en hormigón.

Las propiedades durables evaluadas en ambos hormigones han sido:

- 1) Capacidad de absorción de agua, y determinación del coeficiente de absorción capilar.
- 2) Resistencia frente a la carbonatación natural.
- 3) Resistencia frente a la penetración de cloruros.

4.5.1 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: capacidad de absorción de agua y coeficiente de absorción capilar.

En primer lugar, en la Figura 90 se muestra el incremento de masa con el tiempo debido a la penetración de agua en cada uno de los hormigones durante el ensayo de absorción capilar. La Tabla 30 recoge los resultados del cálculo del coeficiente de absorción capilar y de la porosidad al agua para ambos hormigones (calculados a partir de la Ecuación 2 descrita en la parte experimental). Los hormigones fueron sometidos a este ensayo tras 28 y 90 días de curado.

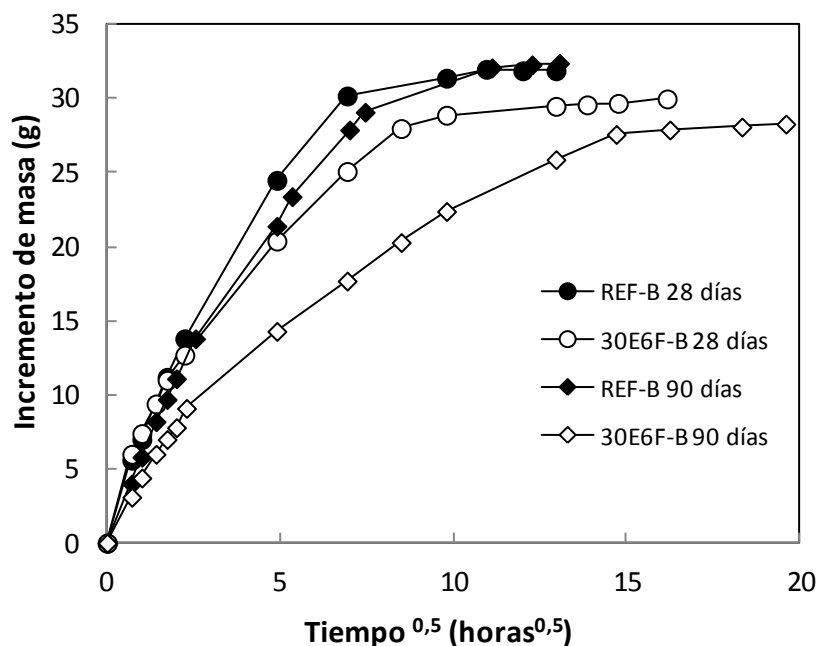


Figura 90. Agua absorbida en el ensayo de succión capilar en REF-B y 30E6F-B a 28 y 90 días de curado.

Tabla 30. Coeficiente de absorción capilar y porosidad al agua de REF-B y 30E6F-B a 28 y 90 días de curado.

	28 días		90 días	
	K (Kg/m ² min ^{0,5})	Porosidad al agua (%)	K(Kg/m ² min ^{0,5})	Porosidad al agua (%)
REF-B	0,123	12,1	0,078	11,2
30E6F-B	0,084	12,2	0,051	10,4

K: Coeficiente de absorción capilar.

A ambas edades de curado, la mezcla ternaria presenta un menor coeficiente de absorción capilar, reduciendo en más de un 35% los valores del hormigón sin adiciones, de tal modo que a 28 días de hidratación, solo la mezcla ternaria podría clasificarse como de una elevada durabilidad respecto a este parámetro. A 90 días, ambas podrían calificarse como tal según los criterios descritos en [166] que indican que un valor de $K < 0,1 \text{ Kg/m}^2 \text{ min}^{0,5}$ supone hormigones más durables. La absorción capilar está muy relacionada con el refinamiento de la estructura porosa que trae consigo la inclusión de ESC [67] y FC [114], por lo que el mayor refinamiento de la estructura porosa detectado en la mezcla ternaria, explica las diferencias en succión capilar de agua [154] y a su vez es relevante para evaluar la resistencia de los hormigones frente a la

penetración de agentes agresivos. Además, este mayor refinamiento de la mezcla ternaria, especialmente con un curado de 90 días, también se observa en los resultados de porosidad al agua, que mejora mucho más en la mezcla ternaria que en REF-B a 90 días, partiendo de un valor similar con 28 días de curado.

4.5.2 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: resistencia frente a la carbonatación natural.

Con el objetivo de evaluar la durabilidad de hormigones armados frente al riesgo de corrosión de armaduras, se ha estudiado la resistencia de hormigones con estas formulaciones frente a la carbonatación.

Las Figuras 91 y 92 muestran la profundidad de carbonatación en hormigones con ambas formulaciones tras 1, 2 y 3 años de exposición, con 28 y 90 días de curado, y expuestos a un ambiente exterior e interior, respectivamente.

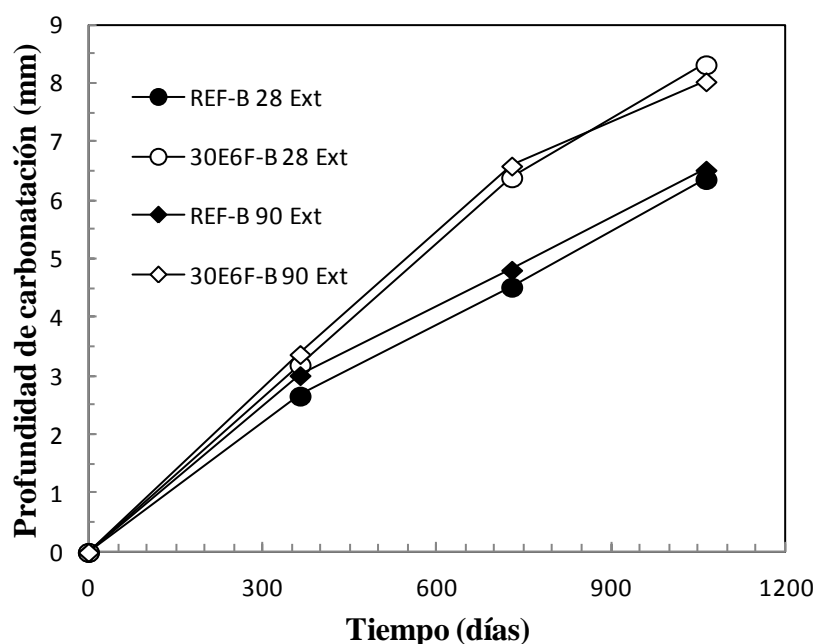


Figura 91. Profundidad de carbonatación en REF-B y 30E6F-B tras 1, 2 y 3 años de exposición en hormigones con 28 y 90 días de curado expuestos a ambiente exterior.

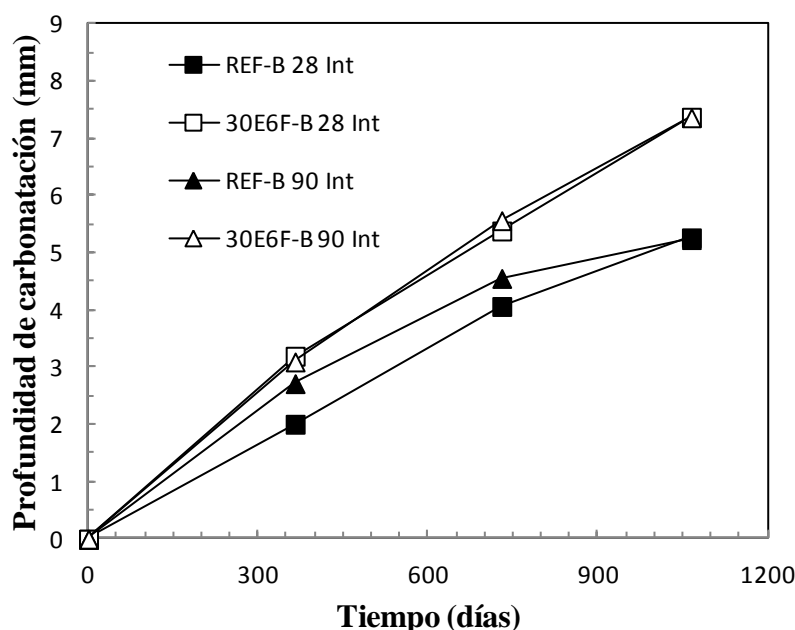


Figura 92. Profundidad de carbonatación en REF-B y 30E6F-B tras 1, 2 y 3 años de exposición en hormigones con 28 y 90 días de curado expuestos a ambiente interior.

Independientemente del ambiente de exposición y del tiempo de curado, la carbonatación es más rápida en la mezcla ternaria en comparación con la referencia. El mayor refinamiento de la estructura porosa en la mezcla ternaria, que en vista de los resultados en morteros debe ser aún más significativa con un curado de 90 días, no es suficiente para frenar el mayor avance del frente de carbonatación. Por otro lado, no se observa una mejora con un mayor tiempo de curado ni en REF-B ni en 30E6F-B. La carbonatación más rápida en la mezcla ternaria es debido fundamentalmente a la reducción del contenido de OPC en ella, con la consecuente reducción en portlandita (incrementada por su consumo en las reacciones puzolánicas de la ESC) [47], tal y como se ha visto mediante ATD/TG en pastas con estas formulaciones (Tabla 26), a pesar de que el contenido en geles C-S-H debe ser superior en la mezcla ternaria y éste también consume CO_2 y se descompone por carbonatación. Estos resultados concuerdan con los publicados en [116], en los que hormigones con distintas combinaciones de OPC + ESC + FC mostraban una mayor carbonatación que la referencia sin adiciones minerales, siendo el OPC utilizado más rico en C_3A (9%) y el FC mucho más puro que los utilizados en REF-B y 30E6F-B. En todos los casos, la carbonatación es sensiblemente inferior en el ambiente interior de laboratorio, caracterizado por una menor humedad relativa que el exterior protegido de la lluvia.

La profundidad de carbonatación aumenta con el tiempo de exposición, pero con una cinética cada vez menor. Con los datos obtenidos del coeficiente de carbonatación (K) a 3 años de exposición se ha calculado la evolución de la carbonatación hasta 100 años, siguiendo la Ecuación 3 descrita en la parte experimental de la presente tesis acorde con la EHE-08 [99]. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 93.

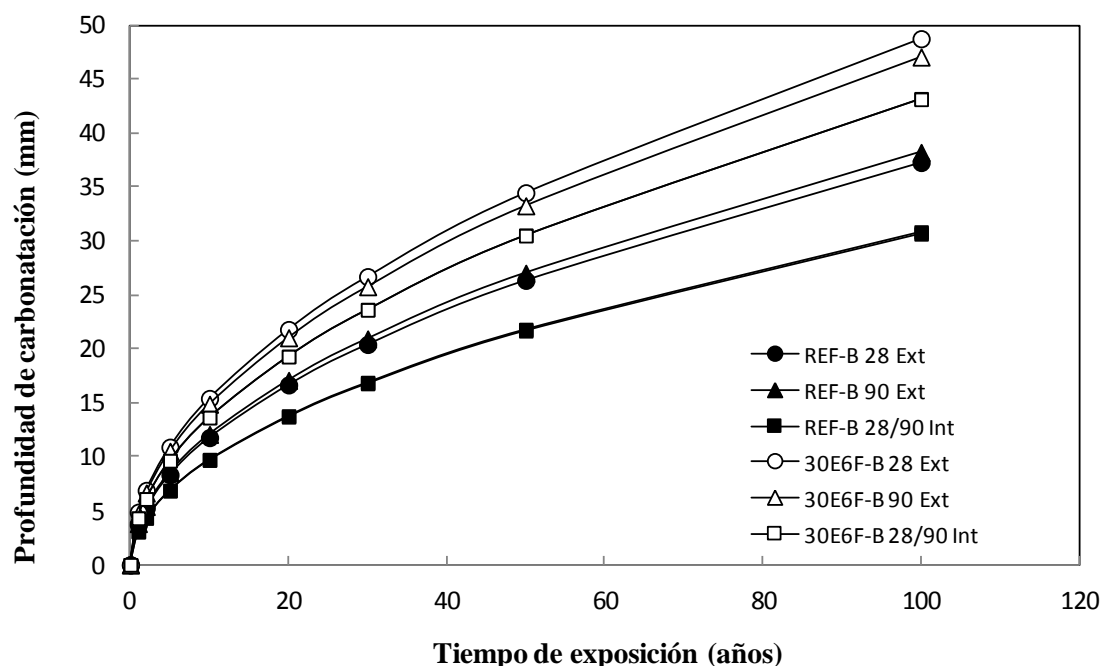


Figura 93. Cálculo de la profundidad de carbonatación en REF-B y 30E6F-B en hormigones con 28 y 90 días de curado expuestos a ambientes exterior e interior.

El cálculo realizado predice un avance de la carbonatación proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. En todos los casos, independientemente del ambiente de exposición y del tiempo de curado, el frente de carbonatación es superior en la mezcla ternaria, pudiendo llegar a sobrepasar los 4 cm de profundidad a los 100 años de exposición. En comparación con la referencia, las diferencias pueden ser superiores a 1 cm tras 100 años, por lo que se concluye que el efecto de la inclusión de las adiciones minerales puede incrementar significativamente el riesgo de corrosión por carbonatación precisando de un incremento del recubrimiento para garantizar similares vidas en servicio respecto al no empleo de adiciones minerales. Este necesario mayor recubrimiento en mezclas con adiciones minerales ya se ha contemplado en la EHE-08 tanto en ambientes con humedad alta como media [99]. A la vista de los resultados de la Figura 93, para garantizar similares vidas en servicio respecto a carbonatación en

mezclas ternarias como 30E6F-B sería necesario incrementar el recubrimiento de 10 a 15 mm respecto al de la referencia sin adiciones.

4.5.3 Estudio del efecto sinérgico de las adiciones minerales y el cemento Portland: resistencia frente a la penetración de cloruros.

Para evaluar la durabilidad de hormigones armados frente al riesgo de corrosión de armaduras, también se ha estudiado la resistencia de hormigones con estas formulaciones frente a la penetración de cloruros. Se midió el riesgo de corrosión por penetración de cloruros mediante el cálculo del coeficiente efectivo de migración de cloruros y de difusión natural, en hormigones de la mezcla ternaria y de la referencia sin adiciones minerales. En la Figura 94 se muestra la conductividad medida en el anolito de las diferentes celdas (2 por cada tipo de probeta y tiempo de curado (28 y 90 días)) del método acelerado de multirrégimen descrito en la parte experimental, y en la Figura 95 el coeficiente efectivo de migración de cloruros en el estado estacionario calculado a partir de los resultados de conductividad de la Figura 94.

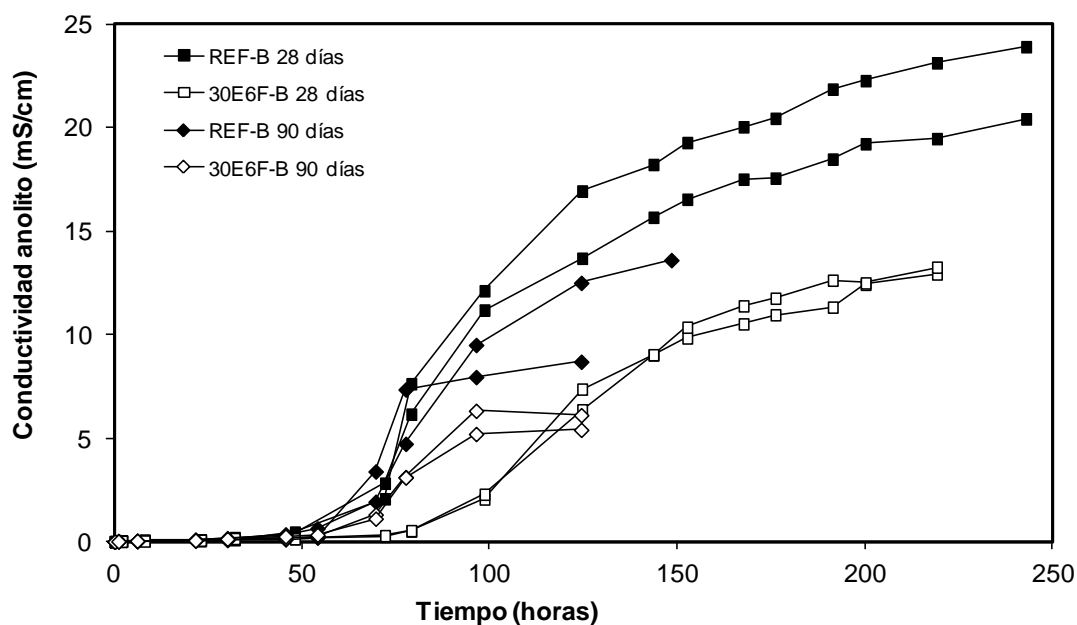


Figura 94. Conductividad del anolito de la celda con REF-B y 30E6F-B a las distintas edades de medida en el ensayo acelerado de multirrégimen en hormigones con 28 y 90 días de curado.

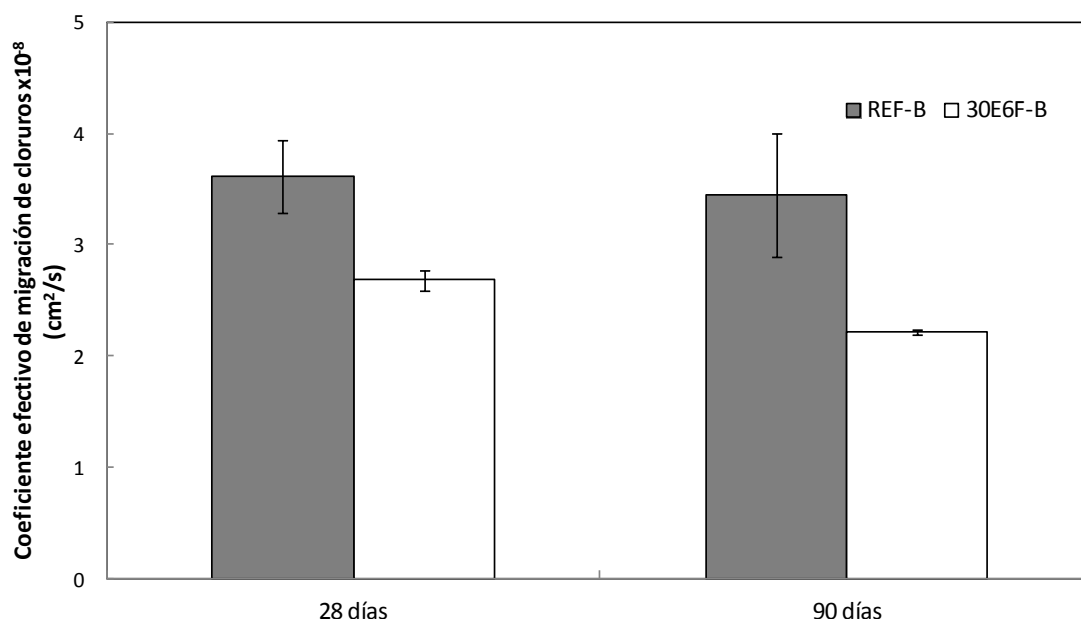


Figura 95. Coeficiente efectivo de migración en el estado estacionario de cloruros en REF-B y 30E6F-B en hormigones con 28 y 90 días de curado por el método acelerado de multirrégimen.

El coeficiente en el estado estacionario es claramente inferior en la mezcla ternaria, incrementándose la diferencia a los 90 días de curado. Estos resultados concuerdan con la porosidad total y la distribución del tamaño de poro (Figura 64) de ambos hormigones, ya que el mayor refinamiento de la estructura porosa y la menor porosidad total causada por la contribución a la hidratación de las adiciones minerales conducen a una reducción de la movilidad de los iones cloruros en el interior de los poros del hormigón [167, 168]. En cualquier caso, ambos hormigones pueden considerarse como de elevada durabilidad potencial respecto a este parámetro a ambas edades [169, 170]. Por la corta duración de este ensayo, la capacidad de ligar iones cloruro por parte de la ESC [106] no sería un factor tan significativo como la diferencia en el refinamiento de la estructura entre la mezcla ternaria y la referencia, sin embargo es bien conocido que la ESC es muy eficaz en la capacidad de combinar cloruros.

La eficacia en la capacidad de combinación de cloruros sí se tiene en consideración en los ensayos de difusión natural realizados. En la Figura 96 se muestran los perfiles de cloruros obtenidos en hormigones con 28 días de curado y con 3 meses de exposición, y en la Tabla 31 la concentración superficial y el coeficiente de difusión aparente calculados según la función de error de la Ley de Fick.

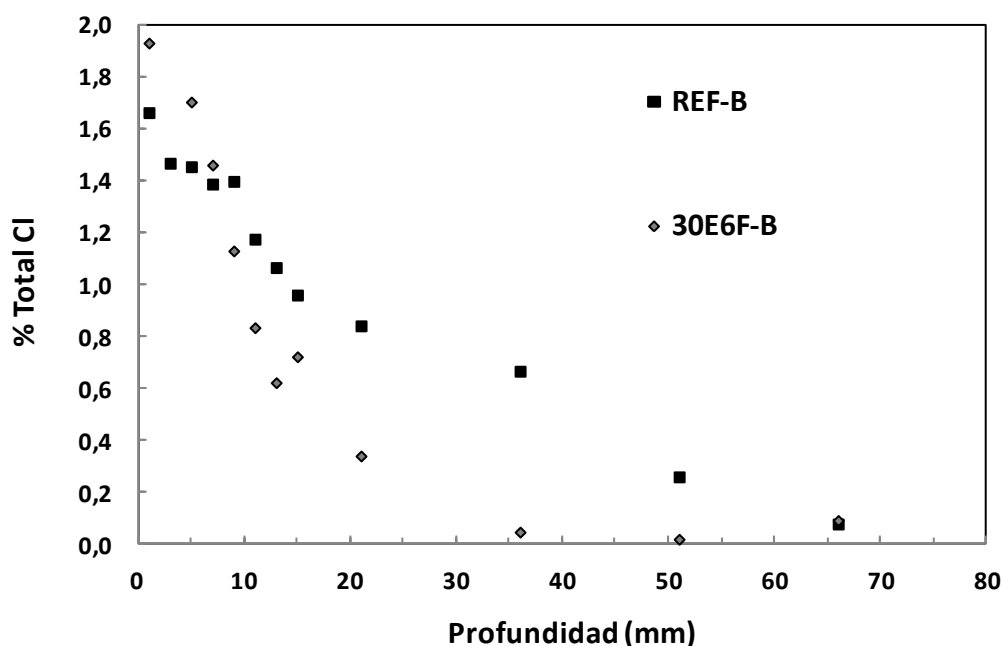


Figura 96. Perfil de cloruros en probetas de hormigón con 28 días de curado y 3 meses de exposición al agresivo por el método natural de *ponding*, con piscina sobre una de las caras.

Tabla 31. Concentración superficial y coeficiente de difusión en probetas de hormigón con 28 días de curado y 3 meses de exposición al agresivo por el método *ponding*, con piscina sobre una de las caras.

	Cs (% cloruros por masa de binder)	Da (m ² /s)
REF-B	1,6	4,26E-11
30E6F-B	2,1	2,40E-11

Cs: concentración superficial, Da: coeficiente de difusión aparente.

La concentración superficial es superior en la mezcla ternaria, debido a la capacidad ligante de la ESC que actúa como barrera a la entrada de cloruros. El mayor refinamiento de poro (Figura 64) también favorece que el coeficiente de difusión aparente de la mezcla ternaria sea inferior al de la referencia, de acuerdo a lo obtenido con en el coeficiente de migración (Figura 95). El efecto ligante de la ESC puede ser particularmente relevante en mezclas basadas en un OPC con bajo contenido en C₃A, como OPC-B, debido a que este anhidro también posee esta capacidad [107, 108], por lo que la incorporación de ESC puede suplir para esta función la escasez de C₃A. La menor penetración de cloruros en una mezcla ternaria con OPC + ESC + FC que en su referencia concuerda con los resultados publicados en [116] con diferentes

combinaciones de estos materiales (y distintas composiciones en comparación con los empleados en este estudio). La menor penetración de cloruros en la mezcla con adiciones minerales también se identifica mediante el cálculo de su evolución siguiendo, al igual que en caso de la carbonatación, la Ecuación 3 descrita en la parte experimental de la presente tesis acorde con la EHE-08 [99], considerando una concentración crítica de cloruros del 0,6% y despreciando el contenido en cloruros de las materias primas en ambas formulaciones.

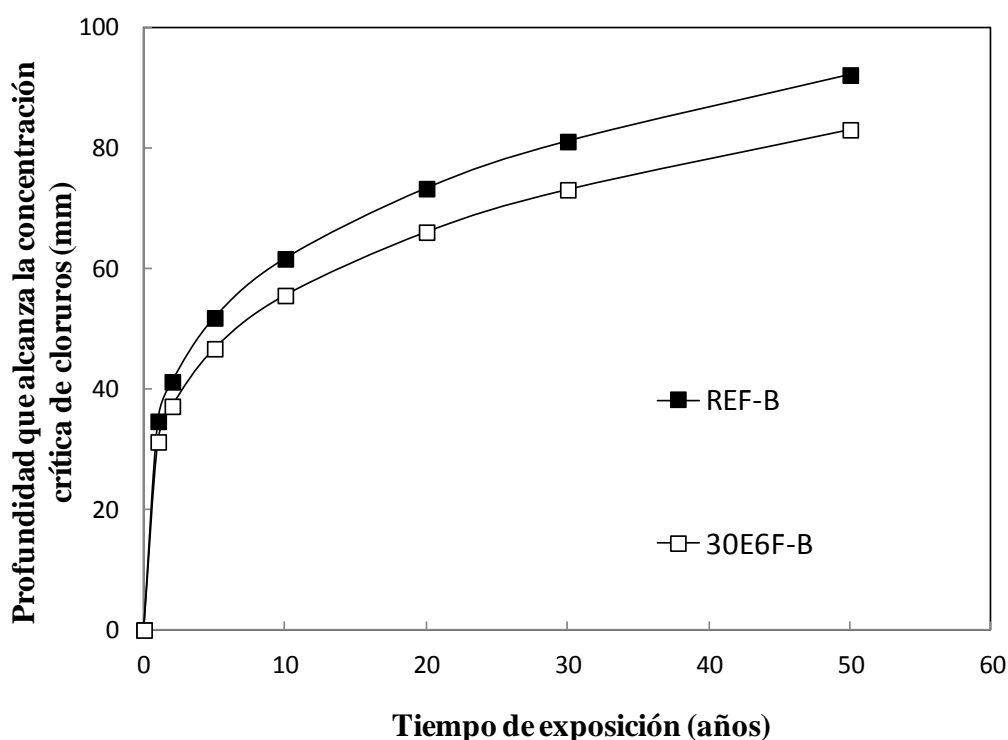


Figura 97. Cálculo de la profundidad de penetración de la concentración crítica de cloruros en REF-B y 30E6F-B en hormigones con 28 días de curado y 3 meses de exposición al *ponding*.

La penetración de la concentración crítica de cloruros es un 10% inferior en 30E6F-B que en el hormigón de referencia, gracias a las comentadas ventajas a las que conducen las adiciones minerales (refinamiento de poro y capacidad ligante en el caso de la ESC), aunque en realidad, la EHE-08 establece los mismos recubrimientos mínimos tanto para la referencia como para formulaciones similares a 30E6F-B en todos los ambientes marinos [99]. Pese a ello, hay que tener en cuenta que en estos cálculos se está considerando una misma concentración crítica de cloruros (0,6%) pero en realidad, ésta

va a depender de otros factores específicos de la estructura en cuestión como el tipo de armadura que se utilice. En cualquier caso, comparando las Figuras 93 y 97, queda patente que en ambientes marinos la entrada de cloruros es la amenaza predominante de corrosión, independientemente del tipo de formulación utilizada.

Como conclusión al estudio de durabilidad, la inclusión de un 30% de ESC y un 6% de FC en el OPC bajo en álcalis y C_3A utilizado, conduce a menores coeficientes de absorción capilar y de ingreso de cloruros gracias, en parte, al mayor refinamiento de la estructura porosa en la mezcla ternaria y a la capacidad ligante de la ESC. Sin embargo, aumenta la velocidad de carbonatación, debido fundamentalmente al menor contenido en OPC y portlandita de la mezcla. Por ello, si se aplicasen en ambientes con riesgo de carbonatación del hormigón o pequeños recubrimientos, habría que llevar a cabo medidas protectoras al hormigón como el empleo de pinturas que retardasen la entrada del CO_2 en la matriz de hormigón o protección en las armaduras.

El reemplazo de un OPC por una mezcla ternaria como la ensayada estaría más recomendada en usos y aplicaciones en los que la carbonatación no sea la principal amenaza de corrosión, ya que, además de las ventajas económicas y ecológicas que supone la menor producción de clínker, hay que añadir la reducción del riesgo de corrosión por entrada de cloruros, por ejemplo, en ambientes marinos.

5. CONCLUSIONES

5.1. Conclusiones

La conclusión general obtenida del presente estudio es que efectivamente la composición química y mineralógica del OPC afecta de manera muy significativa a las características y propiedades de la mezcla ternaria resultante, y por lo tanto, tiene un efecto significativo en la sinergia producida entre éste y las adiciones minerales, respondiendo así al principal objetivo planteado en la presente tesis doctoral.

La composición del OPC va a ser determinante en la propia reactividad del mismo en solitario, siendo inicialmente mucho más elevada en la referencia con el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A (REF-A), pero siendo igualada o incluso superada por la referencia con el OPC bajo en C_3A y en álcalis a edades de hidratación más avanzadas.

La inclusión de adiciones minerales limita mucho más la reactividad inicial de la mezcla ternaria resultante cuando se mezcla con el OPC con mayor contenido en C_3A y álcalis, mientras que conforme va avanzando la hidratación, la reactividad de estas mezclas ternarias es superior a la de su referencia. En cambio, en las mismas mezclas ternarias con el OPC bajo en C_3A y álcalis, las adiciones minerales limitan menos la ganancia de resistencias mecánicas iniciales, mostrando valores más similares a la referencia, tanto a edades cortas como a largas (cuando incluso superan sus resistencias).

Todo lo expuesto conduce a la conclusión general de que la elección del OPC empleado para optimizar la eficacia con adiciones en formulaciones ternarias va a ser clave.

A continuación, se exponen las conclusiones específicas de este estudio respecto a la influencia de la composición química y mineralógica del OPC empleado.

Respecto a las propiedades en estado fresco y en las primeras horas de hidratación de las mezclas ternarias:

- Los tiempos de inicio y final de fraguado son mucho más largos en la referencia con el OPC de bajo contenido en álcalis y C_3A (REF-B) que en REF-A.

Además, en los análisis calorimétricos, el flujo de calor liberado en las primeras horas de hidratación es mayor en REF-A que en REF-B.

- Con ambos OPC, la inclusión de dos adiciones minerales (30% ESC + 6% FC o 26% ESC + 10% CV) retrasa los tiempos de fraguado de sus respectivas referencias, siendo este retraso más significativo en las mezclas ternarias fabricadas con el OPC de mayor contenido en álcalis y C_3A . Con ambos OPC, el retardo es mayor en las mezclas ternarias con ESC + CV que en las formuladas con ESC + FC. Además, la inclusión de adiciones minerales en cualquiera de los OPC disminuye el flujo de calor liberado en las primeras horas de hidratación en términos absolutos (pero lo aumenta normalizando el valor al contenido en OPC) por la baja o nula reactividad de las adiciones minerales a esas edades de hidratación. El aumento en el valor normalizado es más significativo en las mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A , lo cual se relaciona con sus menores retardos en los tiempos de fraguado, y se explica por la mayor influencia de las adiciones minerales en la hidratación inicial de la mezcla ternaria resultante.

Respecto a las características de la fase acuosa de las mezclas ternarias resultantes:

- Las diferencias más significativas entre la fase acuosa de ambas referencias, además de las consecuencias directas de la diferente composición del OPC de partida (como el mayor pH o contenido en álcalis y Al en REF-A) radica en los mayores contenidos iniciales de Si en REF-A por la disolución más rápida de los anhidros de silicatos cálcicos.
- La inclusión de adiciones minerales en el caso de ambos OPC reduce el contenido en S y álcalis, y el pH de la fase acuosa. En el caso del OPC-A, las mezclas ternarias presentan un contenido inicial en Al menor que su referencia. Mientras que con el OPC-B, es mayor en las mezclas ternarias que en REF-B. Este menor contenido en Al de las mezclas ternarias formuladas con OPC-A que en REF-A se relaciona con una disolución más lenta del C_3A , y por tanto, con las menores prestaciones mecánicas iniciales de esas mezclas que en REF-A. En cambio, el mayor contenido inicial en Al de las mezclas ternarias basadas en OPC-B que en REF-B se relaciona con sus buenas prestaciones mecánicas iniciales. El contenido en Si también es inferior, especialmente a edades tempranas y con el OPC-A, en la fase acuosa de las mezclas que en las de sus

referencias, pudiéndose relacionar con una menor formación de geles C-S-H y con una mayor incorporación de Si en ellos.

Respecto a las características de las fases sólidas de las mezclas ternarias resultantes:

- La mayor disponibilidad de Al en REF-A favorece la formación a largo plazo de monocarboaluminato, en lugar del monosulfato formado en REF-B.
- La evolución en el contenido en portlandita y agua combinada describe un aumento con el paso del tiempo en ambas referencias, pero en REF-A se estanca a edades avanzadas de hidratación, como ocurre con las resistencias mecánicas.
- La inclusión de adiciones minerales aumenta y anticipa la disponibilidad de Al en las mezclas ternarias frente a las referencias, con lo que la formación de monocarboaluminato se adelanta en las mezclas basadas en OPC-A, y también se produce, aunque más tardíamente, en las basadas en OPC-B.
- La inclusión de adiciones minerales provoca que la evolución en el contenido de portlandita sea constante, con lo que a largo plazo reduce mucho el contenido en comparación con su referencia, mientras que el agua combinada aumenta con el tiempo en las mezclas con ambos OPC, al contrario de lo que ocurre en REF-A. Con ambos OPC, la formación inicial de portlandita y agua combinada respecto al contenido en OPC es mayor en las mezclas ternarias que en las referencias, especialmente en la comparación entre REF-B y las mezclas ternarias formuladas con OPC-B.
- La inclusión de adiciones minerales aumenta el Al y reduce la relación C/S de los geles C-S-H/C-A-S-H respecto a sus referencias, lo que contribuye positivamente en las resistencias mecánicas y en la retención de álcalis.
- La modelización termodinámica ha confirmado la diferente influencia de las adiciones minerales según el tipo de OPC con el que se mezclan para formar las mezclas ternarias, especialmente en aquellas con ESC y CV en composición. Aunque hay pequeñas discrepancias entre los modelos y lo medido experimentalmente, debido fundamentalmente a que los primeros no tienen en cuenta el efecto filler de las adiciones minerales ni la sinergia entre las adiciones minerales y el OPC.
- La reactividad de las CV está más influenciada que la de la ESC por la composición del OPC.

Respecto a las propiedades físico-mecánicas de las mezclas ternarias resultantes:

- En el primer día de hidratación, REF-A presenta mayores resistencias mecánicas y un mejor refinamiento de la estructura porosa que REF-B por su mayor reactividad inicial. Sin embargo, conforme van avanzando los días de hidratación, REF-B va igualando e incluso superando las resistencias mecánicas y el refinamiento de REF-A, describiendo evoluciones similares a las de los contenidos en portlandita y agua combinada.
- La inclusión de adiciones minerales al OPC-B, en las combinaciones y cantidades adecuadas, puede no penalizar las resistencias mecánicas iniciales de REF-B e incluso reducir su porosidad; pero esas mismas formulaciones con el OPC-A sí que penalizan de manera significativa los resultados iniciales en comparación con REF-A,
- Las resistencias mecánicas de las mezclas ternarias con ambos OPC pueden experimentar, en las cantidades y combinaciones adecuadas, un importante crecimiento después del primer día de hidratación. Por lo tanto, en el caso del uso de OPC-A, la inclusión de adiciones minerales puede mejorar (respecto a REF-A) de manera muy significativa las resistencias mecánicas con edades avanzadas de curado (90 días).
- Se pueden formular mezclas ternarias basadas en el OPC bajo en álcalis y C_3A con un 36% de sustitución que, independientemente de la edad de hidratación, tengan un comportamiento similar a la referencia sin adiciones minerales, lo cual no se logra a edades tempranas con mezclas ternarias homólogas fabricadas con un OPC de mayores contenidos en álcalis y C_3A .
- Las buenas prestaciones de mezclas ternarias basadas en OPC-B, con adecuados contenidos en ESC y FC, se han corroborado también en hormigón.
- La pureza del FC no parece tener una influencia significativa en las propiedades físico-mecánicas de la mezcla ternaria.

Respecto a las propiedades durables de 30E6F-B (en comparación con las de REF-B):

- Se reduce la absorción capilar y el ingreso de cloruros por su mejor refinamiento y por la capacidad ligante de la ESC en la mezcla ternaria, por lo que su uso sería muy conveniente en ambientes marinos.

- Aumenta la velocidad de carbonatación, por lo que si se aplica en ambientes con problemas severos de carbonatación del hormigón, habría que llevar a cabo medidas adicionales, como el empleo de recubrimientos (pinturas) que retarden la entrada del CO₂ en la matriz de hormigón.

Respecto a la comparación entre mezclas binarias y ternarias:

- En las propiedades en estado fresco, la inclusión de un pequeño porcentaje de FC en una mezcla formada por OPC + ESC acelera los tiempos de inicio y final de fraguado, al menos con el OPC bajo en álcalis y C₃A, y aumenta los calores de hidratación iniciales de las mezclas binarias con ESC con cualquiera de los dos OPC.
- En las propiedades físico-mecánicas, la inclusión de FC en la mezcla de OPC-B + ESC es clave para la insignificante penalización inicial de 30E6F-B respecto a REF-B, mientras que la reactividad tardía de la ESC, permite que a edades más avanzadas, la mezcla ternaria conserve unas prestaciones iguales o ligeramente superiores que la referencia sin adiciones, evitando el efecto dilución del FC, de tal manera que la sinergia entre los componentes en 30E6F-B permite mejorar las prestaciones de la inclusión de una única adición en las mezclas binarias.
- La inclusión de un pequeño porcentaje de FC en la mezcla de OPC-B + ESC tiene efectos mucho menos significativos en la fase acuosa y en las fases sólidas aunque provoca una aceleración inicial de la hidratación.

5.2. Conclusions

The main conclusion of this study is that the chemical and mineralogical composition of the Ordinary Portland Cement (OPC) significantly influences the characteristics and properties of the resulting ternary blend, and therefore, it has an important effect on the synergy produced between the OPC and the supplementary cementitious materials (SCMs). Thus, the main objective proposed in this thesis is fulfilled.

The composition of the OPC is decisive in its proper reactivity, being initially much higher in the reference with the OPC with higher alkalis and C_3A contents (REF-A), but being equalled or even overtaken by the other reference (REF-B) at older ages.

The inclusion of SCMs limits the initial reactivity of the resulting ternary blend when they are mixed with OPC-A, but at longer hydration times the reactivity of the ternary blends is higher. Instead, the SCMs limit in a lesser degree the initial mechanical strength gain in the same formulations with OPC-B. In fact, ternary blends based on OPC-B show similar results to REF-B at short and long-term (when even exceeds it).

Therefore, the general conclusion of the study is that the choice of the OPC employed will be key in the optimization of the ternary blends.

Then, the specific conclusions of this study regarding the influence of the chemical and mineralogical compositions of the OPC employed are exposed.

Regarding the fresh properties and in the first hours of hydration of the ternary blends:

- The setting times are much later in the reference based on the OPC with low alkalis and C_3A contents (REF-B) than in REF-A. Furthermore, in the calorimetric analysis, the heat flow released in the first hours of hydration is greater in REF-A than in REF-B.
- With both OPC, the inclusion of two SCMs (30% blast furnace slag (BFS) + 6% limestone filler (LF) or 26% BFS + 10% fly ash (FA)) delays the setting times with respect to their respective references, being this delay more significant in the ternary blends based on OPC with the higher alkali and C_3A contents. With both OPC, the delay is greater in ternary blends composed by BFS + FA than in ternary blends with BFS + LF. In addition, the inclusion of SCMs in any of the OPC decreases the heat flow released in the first hours of hydration in absolute terms (although it increases by OPC content) by the low or no reactivity of the SCMs at those early ages of hydration. The increase of the heat flow by OPC content is more significant in the ternary blends based on the OPC with low alkalis and C_3A contents. This effect is related to their minor delays in the setting times and it is explained by the greater influence of the SCMs in the initial hydration of the resulting ternary blend.

Regarding the characteristics of the aqueous phase of the resulting ternary blends:

- The most significant differences between the aqueous phase of the two references, in addition to the direct consequences of the different composition of the OPC (as the higher pH or the higher alkalis and Al content in REF-A), lie in the higher initial contents of Si in REF-A due to the faster dissolution of the anhydrous of calcium silicates.
- The inclusion of SCMs in both OPC reduces the S and alkali content and the pH value of the aqueous phase. In the OPC-A case, ternary blends have a lower initial Al content than their reference. In the OPC-B case, this content is higher in the ternary blends than in REF-B. This lower Al content in ternary blends made with OPC-A than in REF-A relates to the slower C_3A dissolution, and therefore, with the lower initial mechanical performance of these blends than in REF-A. By contrast, the higher initial Al content of ternary blends based on OPC-B than in REF-B relates to their good initial mechanical strengths. The Si content is lower in the aqueous phase of the blends than in their reference, especially at early ages and with OPC-A, and it can be related to a lower C-S-H gel formation and to a greater incorporation of Si in them.

Regarding the characteristics of the solid phases of the resulting ternary blends:

- The higher availability of Al in REF-A promotes the monocarboaluminate formation at long term, instead of the monosulfate formed in REF-B.
- Bound water and portlandite contents describe an increase over time in both references, but in the case of REF-A stagnate at advanced ages of hydration, as in the mechanical strength case.
- The inclusion of SCMs increases and anticipates the availability of Al in the ternary blends with respect to their references; thereby the monocarboaluminate formation is earlier in the blends based on OPC-A than in REF-A. The monocarboaluminate formation also occurs in the blends based on OPC-B but at longer hydration times.
- The inclusion of SCMs causes a constant portlandite content, so at long term the content is greatly reduced with respect to the reference, while the bound water content increases with time in blends with both OPC, contrary to what happens in REF-A. With both OPC, the initial formation of portlandite and bound water with respect to the OPC content is higher in the ternary blends than in their

references, especially in the comparison between REF-B and the ternary blends based on OPC-B.

- The inclusion of SCMs increases the Al content and reduces the C/S ratio of C-S-H/C-A-S-H gels respect to their references. This phenomenon contributes positively in the mechanical strength and in the retention of alkalis.
- The thermodynamic modelling has confirmed the different influence of SCMs depending on the type of OPC used in the ternary blend composition, especially in blends with BFS and FA. However, there are minor discrepancies between the models and the experimental results, mainly because the former do not take into account the filler effect of the SCMs and the synergy between them and the OPC.
- FA reactivity is more influenced by the OPC composition than the BFS reactivity.

Regarding the physical-mechanical properties of the resulting ternary blends:

- On the first day of hydration, REF-A has higher mechanical strength and better refinement of the pore structure than REF-B due to its higher initial reactivity. However, at longer hydration times, REF-B achieves and even exceeds the mechanical strength and the refinement of REF-A, describing similar developments than in its portlandite and bound water contents evolution.
- The inclusion of SCMs to OPC-B, in the adequate amounts and combinations, does not penalize the initial mechanical strength of REF-B and even it can reduce its porosity. However, the same formulations with OPC-A penalize significantly the initial results with respect to REF-A.
- The mechanical strength of the ternary blends with both OPC, in suitable amounts and combinations, can have a significant growth after the first day of hydration. Therefore, in the OPC-A case, the inclusion of SCMs can highly improve (with respect to REF-A) the mechanical strengths at advanced ages of curing (90 days).
- Ternary blends based on OPC with low alkali and C_3A contents with a 36% of substitution can be formulated with similar mechanical behaviour than the reference without SCMs, regardless of the age of hydration. However, this is not possible at early ages of hydration with the blends based on OPC with higher alkali and C_3A contents.

- The good benefits of ternary blends based on OPC-B with appropriate BFS and LF contents were also confirmed in concrete form.
- The purity of the LF does not seem to have a significant influence on the physical-mechanical properties of the blends.

Regarding the durability properties of 30E6F-B (with respect to REF-B):

- Capillary absorption and chloride ingress are reduced due to its better refinement and due to the binding capacity of the BFS in the ternary blend, so its use would be highly convenient in marine environments.
- The carbonation rate is increased, so if it is applied in environments with serious problems of carbonation of the concrete, additional measures as the use of coverings (paints) to delay the CO₂ entry in the concrete matrix must be considered.

Regarding the comparison between binary and ternary blends:

- In the fresh properties, the inclusion of a small percentage of LF in a blend with OPC + BFS accelerates the setting times, at least with the OPC with low alkali and C₃A contents and it increases the heat flow of the initial hydration of binary blends with BFS and OPC-B or OPC-A.
- In the physical-mechanical properties, the inclusion of LF in a blend with OPC-B + BFS is the key parameter in the insignificant initial penalty of 30E6F-B with respect to REF-B, while the later reactivity of the BFS allows at more advanced ages that the ternary blend have the same mechanical properties or even slightly higher than the reference without SCMs, compensating the dilution effect of the LF. Therefore, the synergy between the three components in 30E6F-B improves the benefits of including LF or BFS as single addition in binary blends.
- The inclusion of a small percentage of LF in a blend with OPC-B + BFS has less significant effects in the aqueous phase and the solid phases although it accelerates the initial hydration.

6. GLOSARIO

- **OPC:** Cemento Portland
- **ESC:** Escoria de alto horno
- **CV:** Cenizas volantes
- **FC:** Fíller calizo
- **Q:** Cuarzo
- **C/S:** Relación CaO/SiO_2
- **HR:** Humedad relativa

Nomenclatura empleada en la química del cemento

- $A = \text{Al}_2\text{O}_3$
- $C = \text{CaO}$
- $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$
- $H = \text{H}_2\text{O}$ hidratado
- $S = \text{SiO}_2$
- $S = \text{SO}_3$

Fases anhidras

- C_3S = Silicato tricálcico
- C_2S = Silicato bicálcico
- C_3A = Aluminato tricálcico
- C_4AF = Ferrito-aluminato tetracálcico

Fases hidratadas

- C-S-H = Silicato cálcico hidratado o geles C-S-H
- CH = Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- AFt = Etringita o trisulfoaluminato cálcico ($\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$)
- AFm = Monosulfoaluminato cálcico o monosulfato ($\text{C}_4\text{AsH}_{12}$)

- C_4AcH_{11} = Monocarboluminato ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$)
- $C_4Ac_{0,5}H_{12}$ = Hemicarbonato ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 0,5 Ca(OH)_2 \cdot 12H_2O$)
- C-A-S-H = Aluminosilatos cálcicos hidratados o geles C-A-S-H
- C_2ASH_8 = Strätlingita ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$)
- FH_3 = Hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$)

Técnicas instrumentales y procedimientos experimentales

- DRX: difracción de Rayos X
- ATD/TG: análisis térmico diferencial y termogravimétrico
- dTG: primera derivada del análisis termogravimétrico
- BSEM: microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados
- EDX: análisis por energías dispersivas
- FT-MIR: espectroscopía de infrarrojo medio
- ICP: espectrometría de masa de plasma
- P.F.: pérdida al fuego.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fernández Cánovas, M., “Hormigón”, *Servicio de Publicaciones. Revista de Obras Públicas. E.T.S. Ingenieros de caminos*. Madrid (1991).
- [2] Sanjuán, M.Á., “Los cementos ternarios y visión general del futuro de las normas de especificaciones de cementos comunes, Madrid (2013).
https://www.ieca.es/Uploads/docs/3_Los_cementos_ternarios_y_visi%F3n_general_del_futuro.pdf
- [3] Taylor, H.F.W., “Cement Chemistry”, *Academic Press ltd*. London (1990).
- [4] Damdoft, J.S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D., Gartner, E.M., “Sustainable development and climate change initiatives”. *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 115-127.
- [5] Deja, J., Uliasz-Bochenczyk, A., Mokrycki, E., “CO₂ emissions from Polish cement industry”. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 (2010) 583-588.
- [6] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Eds: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University press, New York, (2005).
- [7] Parrot, L.J., Killoh, D.C., “Prediction of cement hydration” *Proceedings of the British Ceramic Society*, 35 (1984) 41-53.
- [8] Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., “Influence of limestone on the hydration of Portland cements”. *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 848-860.
- [9] Taylor, H.F.W., “A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions”. *Advances in Cement Research*, 1 (1987) 5-16.
- [10] De Weerd, K., Ben Haha, M., Le Saout, G., Kjellsen, K.O., Justnes, H., Lothenbach, B., “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash”. *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 279-291.
- [11] Rothstein, D., Thomas, J.J., Christensen, B.J., Jennings, H.M., “Solubility behaviour of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time”. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1663-1671.
- [12] Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Holzer, L., Figi, R., Winnefeld, F., “Hydration of alkali-activated slag: comparison with Ordinary Portland Cement”. *Advances in Cement Research*, 18 (2006) 119-128.

- [13] Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., Magnusson, B., “Chemical composition of cement pore solutions”. *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 327-332.
- [14] Zajac, M., Rossberg, A., Le Saout, G., Lothenbach, B., “Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements”. *Cement and Concrete Composites*, 46 (2014) 99-108.
- [15] Codina, M., Cau Dit Comes, C., Le Bescop, P., Verdier, J., Ollivier, J.P., “Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements”. *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 437-448.
- [16] Carrasco, M.F., Menéndez, G., Bonavetti, V., Irassar, E.F., “Strength optimization of tailor-made cement” with limestone filler and blast furnace slag”. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1324-1331.
- [17] Menéndez, G., Bonavetti, V., Irassar, E.F., “Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag”. *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 61-67.
- [18] The European Cement Association
http://www.cembureau.be/sites/default/files/World%20Cement%20production_2.pdf
- [19] Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., Bolio, H., “Sustainable cement production-present and future”. *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 642-650.
- [20] De Weerdt, K., Kjellsen, K.O., Sellevold, E., Justnes H., “Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements”. *Cement and Concrete Composites* 33 (2011) 30-38.
- [21] Roy, D.M., “Alkali-activated cement Opportunities and challenges”. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 249-254.
- [22] Puertas, F., Fernández-Jiménez, A., “Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes”. *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 287-292.
- [23] Puertas, F., Torres-Carrasco, M., “Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization”. *Cement and Concrete Research*, 57 (2014) 95-104.
- [24] UNE-EN 197-1:2011 “Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”.

- [25] Torii, K., Kawamura, M., “Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack”. *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 361-370.
- [26] Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., “Supplementary cementitious materials”. *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 1244-1256.
- [27] Hale, W.M., Freyne, S.F., Bush Jr., T.D., Russell, B.W., “Properties of concrete mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation structures”. *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1990-2000.
- [28] Pal, S.C., Mukherjee, A., Pathak, S.R., “Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete”. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 1481-1486..
- [29] Geiseler, J., Kollo, H., Lang, E., “Influence of blast furnace cements on durability of concrete structures”. *ACI Materials Journal*, 92 (1995) 252-257.
- [30] Kocaba, V., Gallucci, E., Scrivener, K.L., “Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 511-525.
- [31] REAL DECRETO 956/2008, de 6 de junio, por el que se aprueba la instrucción para la recepción de cementos (RC-08).
- [32] Malhotra, V.M., Kumar Metha, P., “Pozzolanic and cementitious materials”. *Advances in Concrete Technology*, Volume 1, OPA, Amsterdam (1996).
- [33] Massazza, F., “Pozzolana and pozzolanic cements”. *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th edition. Ed. By Peter C. Hewlitt (1998) 471-631.
- [34] Puertas, F., “Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico”. *Materiales de Construcción*, 43 (1993) 37-48.
- [35] Kandasamy, S., Shehata, M.H., “The capacity of ternary blends containing slag and high-calcium fly ash to mitigate alkali silica reaction”. *Cement and Concrete Composites*, 49 (2014) 92-99.
- [36] Ballin, Y., Graham, P.C., “The effects of supplementary cementing materials in modifying the heat of hydration of concrete”. *Materials and Structures* 42 (2009) 803-811.
- [37] Escalante-García, J.I., Sharp, J.H., “Effects of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cement: part II, blended cements”. *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 1259-1274.

- [38] Hoshino, S., Yamada, K., Hirao, H., “XRD/Rietveld analysis of the hydration and strength development of slag and limestone blended cement”. *Journal of Advanced Concrete Technology* 4 (2006) 357-367.
- [39] Gutteridge, W.A., Dalziel, J.A., “Filler cement: the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 853-861.
- [40] Nägele, E., “The Zeta-Potential of cement”. *Cement and Concrete Research*, 15 (1985) 453-462.
- [41] Nägele, E., “The Zeta-Potential of cement. Part II: Effect of the pH value”. *Cement and Concrete Research*, 16 (1986) 853-863.
- [42] Nägele, E., “The Zeta-Potential of blast furnace and fly ash”. *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 811-820.
- [43] Gesoglu, M., Özbay, E., “Effect of mineral admixtures on fresh and hardened properties of self-compacting concretes: binary, ternary and quaternary systems”. *Materials and Structures* 40 (2007) 923-937.
- [44] Brooks, J.J., Megat Johari, M.A., Mazloom, M., “Effect of admixtures on the setting times of high-strength concrete”. *Cement and Concrete Composites*, 22 (2000) 293-301.
- [45] Arora, A., Sant, G., Neithalah, N., “Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and por structure”. *Construction and Building Materials*, 102 (2016) 113-124.
- [46] Douglas, E., Pouskouleli, G., “Prediction on compressive strength of mortars made with portland cement-blast furnace slag-fly ash blends”. *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 523-534.
- [47] Bijen, J., “Benefits of slag and fly ash”. *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 309-314.
- [48] Manhoman, D., Metha, P.K., “Influence of pozzolanic, slag and chemical admixtures on pore size distribution and permeability of hardened cement pastes”, *Cement, Concrete and Aggregates*, 3 (1981) 63-67.
- [49] Ortega, J M., Ferrándiz, V., Antón, C., Climent, M.Á., Sánchez, I., “Influence of curing conditions on the mechanical properties and durability of cement mortars”, en: Mammoli, A. A., Brebbia, C. A., (Eds.), *Materials Characterisation IV. Computational Methods and Experiments*, Witpress, Ashurst Lodge (UK), 2009.

- [50] Schiessl, P., Wiends, U., “Rapid determination of chloride diffusivity in concrete with blending agents”. RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, RILEM publications, 1995.
- [51] Rasheeduzzafar, Hussain, E.S., “Effect of microsilica and blast furnace slag on pore solution and alkali-silica reaction”. *Cement and Concrete Composites*, 12 (1991) 219-225.
- [52] Glasser, F.P., Luke, K., Angus, M.J., “Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives”. *Cement and Concrete Research*, 18 (1988) 165-178.
- [53] Lothenbach, B., “Hydration of Blended Cement”. En: *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. Springer. Eds: F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, S. Lorente, (2013) 33-41.
- [54] Cau-dit-Comes, C., Courtois, S., Nectoux, D., Leclercq, S., Bourbon, X., “Formulating a low-alkalinity, high resistance and low-heat concrete for radioactive waste repositories”. *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 2152-2163.
- [55] Lothenbach, B., Le Saout, G., Ben Haha, M., Figi, R., Wieland, E., “Hydration of a low-alkali CEM II/B-SiO₂ cement (LAC)”. *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 410-423.
- [56] Escalante-García, J.I., Sharp, J.H., “The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements”. *Cement and Concrete Composites*, 26 (2004) 967-976.
- [57] Hong, S.-Y., Glasser, F.P., “Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase”. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1893-1903.
- [58] Hong, S.-Y., Glasser, F.P., “Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels. Part II. Role of alumina”. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1101-1111.
- [59] Richardson, I.G., Groves, G.W., “Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag”. *Journal and Material Science*, 27 (1992) 6204-6212.
- [60] Chen, W., Brouwers, H.J.H., “A method for predicting the alkali concentrations in pore solution of hydrated slag cement paste”. *Journal and Material Science*, 46 (2011) 3622-3631.
- [61] Larbi, J.A., Fraay, A.L.A., Bijen, J.M.J.M., “The chemistry of the pore fluid of silica-fume blended cement systems”. *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 506-516.

- [62] Duchesne, J., Bérubé, M.A., “The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms. Part 2: pore solution chemistry”. *Cement and Concrete Research*, 24 (1994) 221-230.
- [63] Bauchy, M., Abdolhosseini Qomi, M.J., Bichara, C., Ulm, F.-J., Pellenq, R.J.-M., “Nanoscale structure of cement: Viewpoint of rigidity theory”. *The Journal of Physical Chemistry*, 118 (2014) 12485-12493.
- [64] Hou, D., Zhao, T., Ma, H., Li, Z., “Reactive Molecular Simulation on Water Confined in the Nanopores of the Calcium Silicate Hydrate Gel: Structure, Reactivity, and Mechanical Properties”. *The Journal of Physical Chemistry*, 119 (2015) 1346-1358.
- [65] Luke, K., Lachowski, E., “Internal composition of 20-year-old fly ash and slag-blended Ordinary Portland Cement pastes”. *Journal of American Ceramic Society*, 91 (2008) 4084-4092.
- [66] ASTM C618 – 08a, “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete”.
- [67] Ortega, J.M., Sánchez, I., Climent, M.Á., “Influence of different curing conditions on the pore structure and the early age properties of mortars with fly ash and blast-furnace slag”. *Materiales de Construcción*, 63 (2013) 219-234.
- [68] Voglis, N., Kakali, G., Chaniotakis, E., Tsivilis, S., “Portland-limestone cement, their properties and hydration compared to those of other composite cement”. *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005) 191-196.
- [69] Ben Haha, M., De Weerd, K., Lothenbach, B., “Quantification of the degree of reaction of fly ash”. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1620-1629.
- [70] Deschner, F., Münch, B., Winnefeld, F., Lothenbach, B., “Quantification of fly ash in hydrated blended Portland cement pastes by backscattered electron imaging”. *Journal of Microscopy*, 251 (2013) 188-204.
- [71] Wang, A., Zhang, C., Sun, W., “Fly ash effects II. The active effect of fly ash”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 2057-2060.
- [72] Hwang, C.-L., Shen, D.-H., “The effects of blast-furnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 410-425.
- [73] Güneş, E., Gesoglu, M., “Properties of self-compacting mortars with binary and ternary cementitious blends of fly ash and metakaolin”. *Materials and Structures*, 41 (2008) 1519-1531.

[74] Ravina, D., “Properties of fresh concrete incorporating a high volume of fly ash as partial fine sand replacement”. *Materials and Structures* 30 (1997) 473-479.

[75] Nochaiya, T., Wongkeo, W., Chaipanich, A., “Utilization of fly ash and silica fume and properties of Portland cement-fly ash-silica fume concrete”. *Fuel*, 89 (2010) 768-774.

[76] Papadakis, V.G., “Effect of fly ash on Portland cement systems, Part I Low-calcium fly ash”. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1727-1736.

[77] Demirboga, R., “Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures”. *Building and Environmental*, 42 (2007) 2467-2471.

[78] Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Sinsiri, T., “Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste”, *Cement and Concrete Composites*, 27 (2005) 425-428.

[79] Chindaprasirt, P., Homwuttiwong, S., Sirvivatnanon, V., “Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1087-1092.

[80] Leng, F., Feng, N., Lu, X., “An experimental study on the properties of resistance to diffusion of chloride ions of fly ash and blast furnace slag concrete”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 989-992.

[81] Yazici, H., Yigiter, H., Karabulut, A.S., Baradn, B., “Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete”. *Fuel*, 87 (2008) 2401-2407.

[82] Mounanga, P., Khokhar, M.I.A., El Hachem, R., Loukili, A., “Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler”. *Materials and Structures*, 44 (2011) 437-453.

[83] Oey, T., Kumar, A., Bullard, J.W., Neithalath, N., Sant, G., “The filler effect: the influence of filler content and surface area on cementitious reaction rates”. *Journal of American Ceramic Society*, 96 (2013) 1978-1990.

[84] Berodier, E., Scrivener, K., “Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H”. *Journal of American Ceramic Society*, 97 (2014) 3764-3773.

[85] Vance, K., Aguayo, M., Oey, T., Sant, G., Neithalath, N., “Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin”. *Cement and Concrete Composites*, 39 (2013) 93-103.

- [86] Ramachandran, V., Zhang C., “Influence of CaCO_3 on hydration and microstructural characteristics of tricalcium silicate”. *Il Cemento*, 83 (1986) 129-152.
- [87] Pera, J., Husson, S., Guilhot, B., “Influence of finely ground limestone on cement hydration”. *Cement and Concrete Composites*, 21 (1999) 99-105.
- [88] Da Silva, P.R., De Brito, J., “Durability performance of self-compacting concrete (SCC) with binary and ternary mixes of fly ash and limestone filler”. *Materials and Structures*, 49 (2015) 1-18.
- [89] Bonavetti, V., Donza, H., Menéndez, G., Cabrera, O., Irassar, E.F., “Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy”. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 865-871.
- [90] Tsivilis, S., Batis, G., Chaniotakis, E., Grigoriadis, G., Theodossis, D., “Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1679-1683.
- [91] Kuder, K., Lehman, D., Berman, J., Hannesson, G., Shogren, R., “Mechanical properties of self consolidating concrete blended with high volumes of fly ash and slag”. *Construction and Building Materials*, 34 (2012) 285-295.
- [92] Mun, K.J., So, S.Y., Soh, Y.S., “The effect of slaked lime, anhydrous gypsum and limestone powder on properties of blast furnace slag cement mortar and concrete”. *Construction and Building Materials*, 21 (2007) 1576-1582.
- [93] Elkhadiri, I., Diouri, A., Boukhari, A., Aride, J., Puertas, F., “Mechanical behaviour of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland Cement”. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1597-1603.
- [94] Yilmaz, B., Olgun, A., “Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone and dolomitic limestone”. *Cement and Concrete Composites*, 30 (2008) 194-201.
- [95] Dehaui, W., Zhaoyuan, C., “On predicting compressive strengths of mortars with ternary blends of cement, GGBFS and Fly Ash”. *Cement and Concrete Research*, 27 (1997) 487-493.
- [96] Schöler, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Zajac, M., “Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder”. *Cement and Concrete Composites*, 55 (2015) 374-382.
- [97] García Calvo, J.L., Hidalgo, A., Alonso, C., Fernández Luco, L., “Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories. Resistance against ground waters aggression”. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1290-1297.

- [98] Lothenbach, B., Winnefeld, F., “Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 209-226.
- [99] Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08) (2008).
- [100] Villain, G., Thiery, M., Platret, G., “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry”. *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1182-1192.
- [101] Gómez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., “Comportamiento cristalino de nanopartículas de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en condiciones de alta humedad relativa”. *Macla*, 13 (2010) 103-104.
- [102] Frías, M., Goñi, S., “Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements”. *Composites: Part B*, 48 (2013) 122-128.
- [103] Baroguel-Bouny, V., “Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure”. *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 414-437.
- [104] Detwiler, R.J., Fapohunda, C.A., Natale, J., “Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concretes cured at elevated temperatures”. *ACI Materials Journal*, 91 (1994) 63-66.
- [105] Moon, H.Y., Kim, H.S., Choi, D.S., “Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes, *Construction and Building Materials*, 20 (2006) 725-732.
- [106] Song, H-W., Saraswathy, V., “Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag-An overview”. *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2006) 226-233.
- [107] Suryavanshi, A.K., Scantlebury, J.D., Lyon, S.B., “The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 581-592.
- [108] Rasheeduzzafar, Al-Saadoun, S.S., Al-Gahtani, A.S., Dakhil, F.H., “Effect of ticalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete”. *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 723-738.
- [109] Tasdemir, C., “Combined effects of mineral admixtures and curing conditions on the sorptivity coefficient of concrete”. *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 1637-1642.

- [110] Jain, J.A., Neithalah, N., “Chloride transport in fly ash and glass powder modified concretes – influence of test methods on microstructure”. *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010) 148-156.
- [111] Roy, D.M., Arjunan, P., Silsbee, M.R., “Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete”. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1809-1813.
- [112] Bamforth, P.B., “Improving the durability of concrete by the use of mineral additions”. *Proceedings of Concrete Durability in the Arabian Gulf*, Bahrain, (1995).
- [113] Khunthongkeaw, J., Tangtermsirikul, S., Leelawat, T., “A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete”. *Construction and Building Materials*, 20 (2006) 744-753.
- [114] Ghrici, M., Kenai, S., Said-Mansour, M., “Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements”. *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 542-549.
- [115] Fagerlund, G., “Imaginable effects of limestone filler on chloride transport”. *Lund Institute of Technology*, Lund, (2005).
- [116] Espion, B., Lebon, B., Pierre, C., Germain, O., Hellebois, A., “Characterisation of new ternary cements with reduced clinker content”. *Proceedings of the First International Conference on Concrete Sustainability*, Tokyo (2013).
- [117] Bogue, R.H., “Calculation of the compounds in Portland Cement”. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1 (1929) 192-197.
- [118] Mandal, P.K., Mandal, T.K., “Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$)”. *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 313-316.
- [119] Ould Chamekh, M.L., Taibi, M., Aride, J., Boukhari, A., “Caracterización físico-mecánica del yeso natural de Mauritania”. *Materiales de Construcción*, 48 (1998) 61-65.
- [120] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M.V., Perris, E., Amahjour, F., “Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes”. *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 675-686.
- [121] Pavlik, V., “Water extraction of chloride, hydroxide and other ions from hardened cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 895-906.
- [122] Räsänen, V., Penttala, V., “The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 813-820.

- [123] Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Petterson, S., Puigdomenech, I., Cuñado, M.Á., Vuorio, M., Weber, H., Ueda, H., Naito, M., Walker, C., Takeshi, Y., Cau-dit-Coumes, C., “Round Robin Test for defining an accurate protocol to measure the pore fluid pH of low-pH cementitious materials”. En: *Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage*. Springer. Eds: F. Bart, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, S. Lorente, (2013) 251-259.
- [124] Wagner, T., Kulik, D., Hingerl, F.F., Dmytrievana, S.V., “Gem-selektor geochemical modelling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models”. *The Canadian Mineralogist*, 50 (2012) 1173-1195.
- [125] Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl, F.F., Chudnenko, K.V., Berner U., “GEM-selektor geochemical modelling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes”. *Computational Geosciences* 17 (2013) 1-24.
- [126] Longuet, P., Burglen, L., Zelwer, A., “The liquid phase of hydrated cement”, *Rev. Matér. Constr. Trav. Publics*, 676 (1973) 35-41.
- [127] Barneyback, R.S., Diamond, S., “Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars”. *Cement and Concrete Research*, 11 (1981) 279-285.
- [128] García Calvo, J.L., “Desarrollo de materiales de construcción con cemento de bajo pH, compatible con la barrera de ingeniería de un almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad”. *Tesis doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid (2012).
- [129] Alonso, M. C., García Calvo, J. L., Petterson, S., Cuñado Peralta, M.Á., Vuorio, M., Weber, H., Ueda, H., Naito, M., Walker, C., “Development of an accurate methodology for measuring the pore pH low-pH cementitious materials”. *Cementing a sustainable future*, International Congress on the Chemistry of Cement. XIII ICC Eds: Palomo, Á., Zaragoza, A., López Agüí, J.C., Madrid (2011) 398.
- [130] Zhang, J., Scherer, G.W., “Comparison of methods for arresting hydration of cement”. *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 1024-1036.
- [131] Thoenen, T., Kulik, D., “Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for GEMS-selektor (V.2-PSI) geochemical modelling code”, PSI, Villingen (2003).
- [132] Hummel, W., Berner U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., “Nagra Technical Report NTB 02-16”, Wetingen, Switzerland (2002).

- [133] Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., “Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.” *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1379-1410.
- [134] Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P., “Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 28 (2008) 1-18.
- [135] Dilnesa, B.Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wischer, A., Kulik, D., “Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ”. *Cement and Concrete Research*, 59 (2014) 96-111.
- [136] Torrenti, J.M., Bendboudjema, F., “Mechanical threshold of cementitious materials at early age”. *Materials and Structures*, 38 (2005) 299-304.
- [137] Gawlicki, M., Nocún-Wczelik, W., Bak, L., “Calorimetry in the studies of cement hydration. Setting and hardening of Portland cement-calcium aluminate cement mixtures”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2010) 571-576.
- [138] Jansen, D., Goetz-Neunhoeffer, F., Lothenbach, B., Neubauer, J., “The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD”. *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 134-138.
- [139] Sáez del Bosque, I.F., Martínez-Ramírez, S., Blanco-Varela, M.T., “Calorimetric study of the early stages of the nanosilica-tricalcium silicate hydration. Effect on the temperature.” *Materiales de Construcción*, 65 (2015), e070.
- [140] Mostafa, N.Y.; Brown, P.W., “Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry”. *Thermochimica Acta*, 435 (2005) 162-167.
- [141] Brown, P.W., Pommersheim, J.; Frohnsdorff, G., “A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate”. *Cement and Concrete Research*, 15 (1985) 35-41.
- [142] Grutzeck, M., Ramachandran, A.R., “An integration of tricalcium silicate hydration models in light of recent data”. *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 164-170.
- [143] Taylor, H.F.W., (1997) “The Chemistry of Cement”. 2nd ed., *Academic Press*, London, UK.
- [144] Jullian, P., Gallucci, E., Flatt, R., Scrivener, K., “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration”. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 831-844.

- [145] Lura, P.; Winnefeld, F.; Klemm, S., “Simultaneous measurements of heat of hydration and chemical shrinkage on hardening cement pastes”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 (2010) 925-932.
- [146] Dilnesa, B.Z., Wieland, E., Lothenbach, B., Dähn, R., Scrivener K.L., “Fe-containing phases in hydrated cements”. *Cement and Concrete Research*, 58 (2014) 45-55.
- [147] Bonavetti, V.L., Rahhal, V.F., Irassar, E.F., “Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements”. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 853-859.
- [148] Taylor, H.F.W., Turner, A.B., “Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids”. *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 613-623.
- [149] Mackenzie, R.C., “Differential Thermal Analysis”. Academic Press, London and New York (1970).
- [150] Alarcón-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., Ehlacher, A., “The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 609-613.
- [151] Odler, I., Abdoul-Maula, S., “Possibilities of quantitative determination of the AFt-(ettringite) and AFm- (monosulphate) phases in hydrated cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 14 (1984) 133-141.
- [152] Kovler, K., “Setting and hardening of gypsum-Portland cement-silica fume blends, part 2: early strength, DTA, XRD, and SEM observations”. *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 523-531.
- [153] Winnefeld, F., Lothenbach, B., “Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamic modelling”. *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1239-1247.
- [154] Vedalakshmi, R., Sundara Raj, A., Srinivasan, S., Ganesh Babu, K., “Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique”. *Thermochimica Acta*, 407 (2003) 49-60.
- [155] Berry, E.E., Hemmings, R.T., Cornelius, B.J., “Mechanisms of hydration in high volume fly ash pastes and mortars”. *Cement and Concrete Composites*, 12 (1990) 253-261.
- [156] Soroka, I., Setter, N., “The effect of fillers on strength of cement mortars”. *Cement and Concrete Research*, 7 (1977) 449-456.

- [157] Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Münch, B., Figi, R., Ko, S.-Z., Adler, M., Mäder, U., “Quantification of hydration phases in supersulfated cements: review and new approaches”. *Advances in Cement Research*, 23 (2011) 265-275.
- [158] Stepkowska, E.T., Blanes, J.M., Real, C., Pérez-Rodríguez, J.L., “Hydration products in two aged cement pastes”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82 (2005)731-739.
- [159] Farmer, V.C., “The infrared spectra of minerals”. *Mineralogical Society*, London (1974).
- [160] Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X., “Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy”. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (1999) 742-748.
- [161] Hidalgo, A. Domingo, C., García, C., Petit, S., Andrade, C., Alonso, C., “Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation”. *Journal of Material Science*, 43 (2008) 3101:3111.
- [162] Renaudin, G., Francois, M., Ervard, O., “Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound”. *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 63-69.
- [163] Trezza, M.A., Lavat, A.E., “Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy”. *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 869-872.
- [164] Farcas, F., Touzé, P., “La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments”. *Bulletin des laboratorios des ponts et chaussées*, 230 (2001) 77-88.
- [165] Feldman, R.F., Carette, G.G., Malhotra, V.M., “Studies on of development of physical and mechanical properties of high-volume fly ash-cement pastes”. *Cement and Concrete Composites*, 12 (1990) 245-251.
- [166] CEB-FIP Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures, Guidance Report, Bulletin 243. *CEB – Comité Euro-International du Béton*, (1998) 33-34.
- [167] Basheer, P.A.M., Gilleece, P.R.V., Long, A.E., Mc Carter, W.J., “Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration”. *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 437-449.

[168] Li, S., Roy, D.M., “Investigation of relations between porosity, pore structure and Cl⁻ diffusion of fly ash and blended cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, 16 (1986) 749-759.

[169] Baroguel-Bouny, V., Belin, P., Castellote, M., Rafat, N., Rougeau, P., Yssorche-Cubaynes, M.P., “Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part I: Comparison between various methods for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions. Proceedings of 3rd International *RILEM Workshop “Testing and modelling chloride ingress into concrete”*, Madrid, (2004).

[170] Baroguel-Bouny, V., “Durability indicators: relevant tools for performance-based evaluation and multi-level prediction of RC durability”. *Proceedings of the International RILEM Workshop on Performance Based Evaluation and Indicators for Concrete Durability*, Madrid, (2006).

8. PUBLICACIONES

Los estudios relativos a la presente tesis doctoral han dado lugar hasta la fecha a las siguientes publicaciones y participaciones en congresos:

Publicaciones en revistas SCI:

- Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Sánchez, M., Fernández, Á., “Ternary mixes with high mineral additions contents and corrosión related properties”. *Materials and Corrosion*, 63 (2012) 1078-1086.
- Fernández, Á., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Lothenbach, B., “Prestaciones físico-mecánicas en cementos ternarios dependiendo de la sinergia entre las adiciones minerales y el cemento Portland / Influence of the synergy between mineral additions and Portland cement in the physical-mechanical properties of ternary binders”. *Materiales de Construcción*, (2015), aceptado.
- Fernández, Á., García Calvo, J.L., Alonso, M.C., “The Ordinary Portland Cement composition to optimize the synergies of mineral additions of ternary binders in hydration process”. *Cement and Concrete Composites*, (2015), en evaluación.
- Fernández, Á., Lothenbach, B., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., “Thermodynamic modelling of ternary binders hydration. Influence of the PC composition and the BFS content”. *Cement and Concrete Research*, (2016), en evaluación.

Contribuciones a congresos internacionales:

- **Autores:** Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Sánchez, M., Fernández, Á.
Título: Ternary mixes with high mineral additions and corrosión related properties.

Congreso: International RILEM workshop on Present and Future Durability Challenges of RC Structures.

Fecha: 17 y 18 Abril 2012.

Lugar: Zürich (Suiza).

- **Autores:** Fernández, Á., García Calvo, J.L., Alonso, M.C., Sánchez, M..
Título: Improvement of Cement Sustainability by Designing Ternary Mixes.
Congreso: First International Conference on Concrete Sustainability (ICCS13).
ISBN: 978-4-8638-4041-6.
Fecha: 27-29 Mayo 2013.
Lugar: Tokyo (Japón).

- **Autores:** García Calvo, J.L., Fernández, Á., Alonso, M.C..
Título: Improvement and Evaluation of Environmentally Friendly Ternary cement Mixes.
Congreso: The 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2015).
Fecha: 13-16 Octubre 2015.
Lugar: Pekín (China).

- **Autores:** Fernández, Á., Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Sánchez, M..
Título: Durability of Sustainable Ternary Blended Concrete Containing Blast Furnace Slag and Limestone Filler.
Congreso: Second International Conference on Concrete Sustainability (ICCS16).
ISBN: 978-84-945077-8-6.
Fecha: 13-15 Junio 2016.
Lugar: Madrid (España).

Contribuciones a congresos nacionales:

- **Autores:** Fernández, Á., García Calvo, J.L., Alonso, M.C.

Título: Mezclas ternarias en el desarrollo de nuevos materiales base cemento más sostenibles.

Congreso: I Jornadas Jóvenes Investigadores.

Fecha: 5 Julio 2012.

Lugar: Madrid (España).

- **Autores:** Fernández, Á., García Calvo, J.L, Alonso, M.C.

Título: Microestructura de materiales base cemento con bajo impacto ambiental.

Congreso: III Jornadas Jóvenes Investigadores.

Fecha: 25 Junio 2014.

Lugar: Madrid (España).